This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

10,309

Exchange

January 30, 1891.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MATHEMATISCHE
UND
NATURWISSENSCHAFTLICHE
BERICHTE AUS UNGARN.

MIT UNTERSTÜTZUNG DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
UND DER KÖNIGLICH UNGARISCHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

ROLAND BARON EÖTVÖS, JULIUS KÖNIG, JOSEF V. SZABÓ, KARL V. THAN.

REDIGIRT VON

I. FRÖHLICH.

SIEBENTER BAND.

(JUNI 1888—OCTOBER 1889.)

MIT VIER TAFELN.

1890.

BERLIN, R. FRIEDLÄNDER & SOHN.

BUDAPEST, FRIEDRICH KILIAN.

Digitized by Google

(a° 3.

FRANKLIN-TÁRSULAT NYOMDÁJA.

Digitized by Google

INHALT DES VII. BANDES.

I. Abhandlungen.

Seite

1. Fröhlich, I., Schwingungen geschlossener Leiter im homogenen magnetischen Raume ... 1
2. Kövesligethy, R. v., Wladimir Michelson's Spectraltheorie ... 24
3. Török, Ludwig, Die Teilung der roten Blutzellen bei Amphibien (hierzu Tafel II) ... 36
4. Lenhossék, Michael v., Über die Pyramidenbahnen im Rückenmarke einiger Säugetiere ... 47
5. Franzenau, August, Die Foraminiferen-Fauna des Mergels neben dem Buda-Eörser Weg (hierzu Tafel III und IV) ... 61
6. Mocsáry, Alexander, Monographia chrysididarum orbis terrarum universi ... 91
7. Korda, Désiré, Effets électriques de la lumière sur le sélénium ... 100
8. Udránszky, Ladislaus v., Über Furfurolreactionen ... 108
9. Szilasi, J., Das grüne Ultramarin ... 124
10. Daday, Eugen v., Ein interessanter Fall der Heterogenesis bei den Rädertieren (hierzu Tafel I) ... 140
11. Udránszky, Ladislaus v., Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe 157
12. Ónodi, D. A., Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Kehlkopfes ... 169
13. Loczka, Josef, Chemische Analyse einiger Gegenstände aus dem Bronze-Zeitalter in Ungarn ... 178
14. Hinsberg, O. und Udránszky, L. v., Über einige Benzoylverbindungen ... 195
15. Asbóth, Alexander v., Über das Vorkommen von Pyriden in manchen Amylalkoholen ... 201
16. Asbóth, Alexander v., Die Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl und dessen Erkennen ... 205
17. Hankó, Wilhelm, Chemische Analyse der schwefelhältigen Mineralwässer von *Kérő* und des Wassers des grossen Salzteiches bei *Kolozs* ... 212
18. Bartoniek, Géza, Beitrag zur Demonstration der *Hertz*'schen Versuche ... 217

Digitized by Google

Seite
19. Szily, Koloman v., Ein Beitrag zur Behandlung der Punctbewegung 220
20. Hunyady, Eugen, Über die Parameterdarstellung der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten ... 233
21. Kürschák, Josef, Über die partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung bei der Variation doppelter Integrale ... 263
22. Balló, M., Über eine neue Aufgabe der Phytochemie ... 276
23. Weissmann, Fr. und Reismann, A., Die consecutiven Veränderungen der weiblichen Sexualorgane nach Extirpation der Geschlechtsdrüsen ... 288
24. Than, Karl v., Über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen ... 295
25. Neumann, Siegmund, Zur Entstehung von Nitraten und Nitriten beim Verdunsten des Wassers ... 304
26. Schwicker, Alfred, Beiträge zur Constitution der Sulfite und Thiosulfate ... 325
27. Winkler, L. W., Die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser ... 337
28. Neumann, Siegmund, Methode zur Bestimmung des Chinins im Chinintannat ... 349
29. Nuricsán, Josef, Chemische Vorlesungsversuche ... 355
30. Heller, August, Bericht über sein Werk: Geschichte der Physik im 19. Jahrhundert ... 359
31. Tangl, Franz, Beiträge zur Kenntniss der Bildungsfehler der Urogenitalorgane ... 363
32. Entz, G., Rapport sur les travaux zoologiques exécutés en Hongrie pendant les vingt dernières années ... 383
33. Ilosvay, L. de Ilosva, Études chimiques ... 396
    1. Réactions des acides azoteux et azotique ... 386
    2. Action de quelques corps reducteurs et oxydants et de la lumière sur la benzinesulfoacide-azo — α — napthylamine 401
    3. Préparation de la soude débarrassée de l'azotite et de l'azotate 408
    4. Formation de l'acide azotique ... 410
    5. Formation de l'ozone ... 430
    6. Acide azoteux dans la salive et dans l'air exhalé ... 443
    7. Observations sur la presence de l'acide azoteux ... 445
    8. Il n'y a pas d'ozone dans l'oxygène préparée ... 447
    9. Formation de l'acide azoteux et du cyanogène ... 450
    10. L'union de l'azote et de l'oxygène par le platine ... 450
    11. Combination de l'azote avec l'ozygène ... 455

II. Inaugurationsrede des neugewählten Präsidenten der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Roland Baron **Eötvös** 457

III. Andor v. **Semsey's** Spende von **Hunderttausend Gulden** an die Ungarische Akademie der Wissenschaften ... 463

Digitized by Google

IV. Sitzungsberichte.

Seite

I. Die Mathematisch-Naturwissenschaftliche (III.) Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Classensitzungen ... 465

Den 15. October 1888:

Hőgyes, Andreas: Untersuchungen bezüglich des Wertes der *Pasteur*'schen antirabischen Schutzimpfungen 465; Statistik der im *Pasteur*'schen Institut behandelten Ungarn 465. — Fényi, Julius, S. J.: Erhöhte Tätigkeit der Sonne im Jahre 1887, 466.

Den 12. November 1888:

Korányi, Friedrich: *Klinische Beiträge zur Kenntniss der Infectionskrankheiten 467. — Eötvös, Baron Roland: *Untersuchungen aus dem Gebiete der Gravitationserscheinungen 467. — Udránszky, Ladislaus v.: Über Furfurolreactionen 108.

Den 15. December 1888:

Fröhlich, Isidor: Schwingungen geschlossener electrischer Leiter im homogenen magnetischen Raume 1. — Török, Ludwig: Teilung der roten Blutzellen bei Amphibien 36. — Apáthy, Stefan: *Embryologische Untersuchungen in Bezug auf die Hirudineen 467.

Den 21. Januar 1889:

Horváth, Eugen v.: *Kriegswissenschaftliche Principien des Dichters und Feldherrn Nikolaus Grafen *Zrinyi* 467. — Onodi, Adolf: Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Kehlkopfes 169. — Hőgyes, Franz: *Neues Verfahren zur Beobachtung der histologischen Structur der roten Blutzellen 467.

Den 18. Februar 1889:

Lenhossék, Michael v.: Über die Pyramidenbahnen im Rückenmarke einiger Säugetiere 47. — Than, Karl v.: Über die Darstellung der volumetrischen Normallösungen 292.

Den 18. März 1889:

Inkey, Béla v.: *Geotectonische Skizze der siebenbürgischen Alpen vom Olt-Passe bis zum Eisernen Tor 467. — Szily, Koloman v.: Ein Beitrag zur Behandlung der Punctbewegung 220. — Korda, Désiré: Effets électriques de la lumière sur le sélénium 100. — Balló, Mathias: Über eine neue Aufgabe der Phytochemie 276. — Neumann, Siegmund: Methode zur Bestimmung des Chinins im Chinintannat 349.

Den 15. April 1889:

Hunyady, Eugen: Über die Parameterdarstellungen der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten 233. — Mocsáry, Alexander:

---

* Von den mit * bezeichneten Arbeiten enthalten diese Berichte nur die Titel- und die Datum-Angabe.

Digitized by Google

Seite

Monographia chrysididarum orbis terrarum universi 91. — Högyes, Andreas: Experimentelle Beiträge zur Klärung einiger schwebenden Fragen in Betreff der Tollwut 467. — Kövesligethy, Rudolf v.: Über die Sternwarte zu Kis-Kartal 468. — Udránszky, Ladislaus v.: Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe 157. — Ónodi, Adolf: Weitere Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Kehlkopfes 468. — Franzenau, August: Die Foraminiferen-Fauna des Mergels neben dem Buda-Eörser Weg 61. — Loczka, Josef: Chemische Analyse einiger Gegenstände aus dem Bronze-Zeitalter in Ungarn 178. — Schlesinger, Ludwig: *Zur Theorie der Fuchs'schen Functionen 468.

Den 20. Mai 1889:

Klein, Julius: *Bestrebungen der modernen Botanik 468. — Jankó, Johann: *Verwandtschaft der Platanen 468. — Tangl, Franz: Beiträge zur Kenntniss der Bildungsfehler der Urogenitalorgane 363. — Perényi, Alexander: *Entstehung des Mesoderma 469. — Lenhossék, Michael v.: *Rückwärtige Wurzeln der Rückenmarksnerven 469. — Weissmann, Friedrich und Reismann, Adolf: Die consecutiven Veränderungen der weiblichen Sexualorgane nach Exstirpation der Geschlechtsdrüsen 288. — Antolik, Karl: *Von den auf gespannten Membranen und Platten erzeugten Klangfiguren 469. — Fuchs, Karl: *Einfluss der Capillaritäts-Constanten auf die chemischen Vorgänge 469.

Den 24. Juni 1889:

Högyes, Andreas: Mechanismus der Immunität gegen die Hundswut 469. — Schaffer, Karl: Die histologischen Veränderungen des Nervensystems bei der Tollwut 470. — Eötvös, Baron Roland: Bericht über die auf die Anziehungskraft des Blocksberges bei Ofen bezüglichen Experimente 470. — Kürschák, Josef: Über die particllen Differentialgleichungen zweiter Ordnung bei der Variation doppelter Integrale 263. — Heller, August: Geschichte der Physik im XIX. Jahrhundert 359. — Hegyfoky, Kabos: *Über Gewitter 470. — Fényi, Julius (S. J.): *Anemometerbeobachtungen auf dem *Haynald*'schen Observatorium in den Jahren 1885—1888. 470. — Schwicker, Alfred: Beiträge zur Constitution der Sulfite und der Thiosulfate 325. — Winkler, Ludwig: Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser 337. — Hinsberg, Oskar und Udránszky, Ladislaus v.: Über einige Benzoylverbindungen 195. — Apáthy, Stefan: *Aeussere Morpho-

* Von den mit * bezeichneten Arbeiten enthalten diese Berichte nur die Titel- und die Datum-Angabe.

Digitized by Google

Seite

logie der Hirudineen 470. — Asbóth, Alexander: Vorkommen von Pyriden in manchen Amylalkoholen 201. — Asbóth, Alexander: Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl und dessen Erkennen 205. — Hankó, Wilhelm: Chemische Analyse der schwefelhältigen Mineralwässer von *Kérő* und des grossen Salzteiches bei *Kolozs* 212.

IIa, IIb, und IIc. Königlich Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft ... 471

Fachsitzungen:

Den 17. October 1888:

Daday, Eugen v.: Cladocera der ungarischen Fauna 471. — Jankó, Johann: Flora der Sahara 471.

Den 21. November 1888:

Hermann, Otto: Reise in Norwegen 471.

Den 19. Dezember 1888:

Laufenauer, Karl: Über die Fernewirkung der Arzneien 472. — Apáthy, Stefan: Über die Hirudineen der ungarischen Thermen 472.

Den 20. Februar 1889:

Ágh, G. Timotheus: Drei botanische Werke eines anonymen ungarischen Naturforschers 472. — Horváth, Géza v.: Ameisen, die aus Papier bauen 472.

Den 20. März 1889:

Szabó, Josef v.: Neuere Opalfunde in Vörösvágás 473. — Schafarzik, Franz: Eruptivgesteine des Cserhátgebirges 473. — Tausz, Franz: Instrument zum Nachweise des Bodendruckes 474.

Den 17. April 1889:

Ilosvay, Ludwig v.: Beiträge zur Bildung von Ozon und salpetriger Säure und ihren Reactionen 474 und 396. — Lengyel, Béla v.: Bild der Flamme auf der Flamme 474.

Den 22. Mai 1889:

Bartoniek, Géza: Fortpflanzung und Ausbreitung der electrischen Kraft 474 und 217. — Fialovszky, Ludwig: Erläuterung der Krystallfiguren mittels Spiegel 475. — Schilberszky, Karl: Vererbung botanischer Abnormitäten 475.

Populäre Vorträge (Naturwissenschaftliche Soiréen) und Populärer Vortragscyclus über Thonindustrie ... 475

Digitized by Google

V. Berichte über die Jahresversammlungen, die Tätigkeit, den Vermögensstand, die Mitglieder, die Bibliothek, die Preisausschreibungen, das Präsidium und Bureau u. s. f.

Seite
I. Ungarische Akademie der Wissenschaften ... 476
II. Königlich Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft ... 493

VI. Publicationen.

I. Mathematisch-Naturwissenschaftliche (III.) Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ... 517
II. Königlich Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft ... 519

Digitized by Google

NAMENSREGISTER.

Ágh, G. T., Drei botanische Werke eines anonymen ungarischen Naturforschers *472.*

Antolik, K., *Auf gespannten Membranen und Platten erzeugte Klangfiguren *469.*

Apáthy, St., *Embryologische Untersuchungen in Bezug auf die Hirudineen *467.* — *Aeussere Morphologie der Hirudineen *470.* — *Publication *518.* — Hirudineen der ungarischen Thermen *472.* — *Fauna hirudinearum Hungariæ *517.*

Asbóth, A. v., Vorkommen von Pyriden in manchen Amylalkoholen *201.* — Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamenöl und dessen Erkennen *205.*

Balló, M., Neue Aufgabe der Phytochemie *276.*

Bartoniek, G., Beitrag zur Demonstration der *Hertz*'schen Versuche *217.* — Fortpflanzung und Ausbreitung der electrischen Kraft *474.* — *Publication *522.*

Beke, E., *Zufall, Wahrscheinlichkeit, Gewissheit *523.*

Borbás, v., *Dorne von Xanthium spinosum L. *525.*

Buday, B., *Die *Forth*-Brücke in Schottland *522.*

Chernel, St., *Erscheinen von Syrrhaptus paradoxus in Ungarn *520.*

Cserháty, A., *Bodenverbessernde Pflanzen *520.*

Csopey, L., und *Kuppis*, J., Der Weltverkehr *525.*

Daday, E. v., Interessanter Fall der Heterogenesis bei den Rädertieren *140.* — Cladocera der ungarischen Fauna *471.* — *Conspectus specierum branchipodorum faunæ hungaricæ *517.* — *Die kleineren Bewohner der Gewässer *522.* — Myropodæ Regni Hungariæ *525.*

Entz, G., Rapport sur les travaux zoologiques exécutés en Hongrie pendant les vingt dernières annèes *383.*

Eötvös, Baron R., Inaugurationsrede *457.* — *Untersuchungen auf dem Gebiete der Gravitationserscheinungen *467.* — Anziehungskraft des Blocksberges in Ofen *470.* — *Mathematikai és Természettudományi Közlemények (Math. und Naturw. Mitteilungen d. Ak.) *517.*

Fáy, B., *Pflanzenacclimatisation *521.*

Fényi, J. (S. J.), Erhöhte Tätigkeit der Sonne im Jahre 1887 *466.*

Fialowszky, L., Erläuterungen der Krystallfiguren mittels Spiegel *475.*

Franzenau, A., Foraminiferen-Fauna des Mergels bei Buda-Eörs *61.*

Das * Zeichen bedeutet, dass im Texte nur der Titel angegeben ist.

Digitized by Google

Fröhlich, I., Schwingungen geschlossener Leiter im homogenen magnetischen Raume *1.*

Fuchs, K., *Einfluss der Capillaritäts-Constanten auf chemische Vorgänge *469.*

Gerster, E. N., *Von den Theerfarben *523.*

Hankó, W., Chemische Analyse der Mineralwässer von *Kérő* und des Wassers des grossen Salzteiches bei *Kolozs 212.* — *Chemie der Geheimmittel *520.* — *Synthese der Alkaloiden *523.*

Hanusz, St., *Wirtschaftliche Bedeutung des Reihers *521.*

Hegyfoky, K., *Über Gewitter *470.* — *Woher bekommen wir Regen? *519.* — *Jahresmittel der Temperatur von Budapest *522.*

Heller, A., Geschichte der Physik im 19. Jahrhundert *359.*

Herman, O., Reise in Norwegen *471.* *Publication *519.* — *Nordische Vogelberge *475.* — *Mitternachtssonne *475.* — *Zug der Vögel und Syrrhaptus paradoxus *520.* — *Ornitologie und Belletristik *520.* — *Beobachtung der Vögel *521.* — *Der Vogelschutz im internationalen Wirtschaftscongress *522.* — *Sterna als Heuschreckenvertilger *522.* — *Vogelwelt der Nordpolarkreises *524.*

Hinsberg, O. und *Udránszky*, L. v., Einige Benzoylverbindungen *195.*

Horváth, E. v., *Kriegswissenschaftliche Principien des Grafen Nikolaus *Zrinyi 467.*

Horváth, G. v., Ameisen, die aus Papier bauen *472.* — *Publication *521.* — *Von den Insecten verursachte Wirtschaftsschäden *522.* — *Mozaikkrankheit des Tabaks *521.*

Högyes, F., *Verfahren zur Beobachtung der histologischen Structur der roten Blutkörperchen *467.*

Högyes, A., Wert der *Pasteur*'schen antirabischen Schutzimpfungen *465.* — Statistik der im *Pasteur*'schen Institute behandelten Ungarn *465.* — Kann die bereits ausgebrochene Wut von selbst heilen? Wie lange hält die künstlich erzeugte Immunität gegen die Wut an? und ist Erstere erblich? *467.* — *Publication *518*, *519.* — Mechanismus der Immunität gegen die Hundswut *469.*

Hunyady, E., Parameterdarstellung der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten *233.* — *Publication *518.*

Illés, A. v., *Eisen im Altertum und Mittelalter *522.*

Ilosvay, L. de, Études chimiques *396.* — Dasselbe im Auszuge *474.* — *Publication *524.* — *Ein alter ungarischer Naturforscher *519.*

Inkey, B. v., *Geotectonische Skizze der siebenbürgischen Alpen *467.* — *Publication *518.*

Jankó, J., *Verwandtschaft der Platanen *468.* — Flora der Sahara *471.* — Rolle der Tiere bei Bildung des Humus.

Klein, J., *Bestrebungen der modernen Botanik *468.* — *Publication *519.*

Klupáthy, E., *Über Luftschifffahrt *475.* — *Publication *524.*

Das * Zeichen bedeutet, dass im Texte nur der Titel angegeben ist.

Digitized by Google

Korányi, Fr., *Klinische Beiträge zur Kenntniss der Infectionskrankheiten *466*. — *Publication *520*
Korda, D., Effets électriques de la lumière sur le sélénium *100*.
König, J., *Mathematikai és Természettudományi Értesítő (Math. u. Naturw. Anzeiger d. Ak.) *517*. — *Interpretation der Grundgleichungen der Dynamik *518*.
Köveslighethy, R. v., Wladimir Michelson's Spectraltheorie *24*. — Die Sternwarte von Kis-Kartal *468*. — *Publication *518*, *521*. — *Von den Sonnenuhren *522*.
Kuppis, J., und *Csopey*, L., Der Weltverkehr *525*.
Kürschák, J., Partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung bei Variation doppelter Integrale *263*.

Lakits, F., *Naturwissenschaftliche Unternehmungen im Auslande *523*.
Laufenauer, K., Fernewirkung der Arzneien *472*. — *Publication *521*.
Lengyel, B. v., Das Bild der Flamme auf der Flamme *474*. — *Erhaltung der Materie *520*.
Lenggel, St., *Nekrolog der i. J. 1887 verstorbenen Naturforscher.
Lenhossék, M. v., Pyramidenbahnen im Rückenmarke einiger Säugetiere *47*. — *Rückwärtige Wurzeln der Rückenmarksnerven *469*. — *Das Gehirn, als Sitz der Seele *475*. — *Publication *524*.
Loczka, J., Chemische Analyse von Gegenständen aus dem Bronze-Zeitalter in Ungarn *178*.

Mágócsi-Dietz, A., *Der Gesetzentwurf über Feldpolizei *521*.
Méhely, L., *Association zwischen Tieren und Pflanzen *521*.
Mocsáry, A., Monographia chrysididarum orbis terrarum universi *91*. — *Heurige Heuschreckenschwärme *519*.

Neumann, S., Entstehung von Nitraten und Nitriten beim Verdunsten an der Luft *304*. — *Publication *524*. — Methode zur Bestimmung des Chinins im Chinintannat *349*.
Nuricsán, J., Chemische Vorlesungsversuche *355*.

Onodi, D. A., Zur Physiologie und Pathologie des Kehlkopfes *169*. — Weitere Beiträge hierzu *468*.

Pavlicsek, A., *Über Lebensmittelverfälschung *523*, *524*.
Paszlavszky, J., *Dem Andenken Kronprinz Rudolf's *521*. — *Der Gesetzentwurf über Feldpolizei *521*.
Páter, B., *Physiologische Eigenschaften des Schlangengiftes *520*. — *Association zwischen den Pflanzen *521*.
Perényi, J., *Entstehung des Mesoderma *469*.

Ráth, A., *Electricitätserregung bei Reibung des Eises an Wasser *520*. — *Entstehung des Regens *522*.
Regéczy, E. v., *Bedeutung des *Foret*'schen Muskelphänomens *518*. — *Durch die negative Schwankung des Muskelstromes in einem anderen Muskel direct ausgelöste secundäre Zuckung *518*.
Reismann, A. und *Weissmann*, Fr., Consecutive Veränderungen weib-

Das * Zeichen bedeutet, dass im Texte nur der Titel angegeben ist.

Digitized by Google

licher Sexualorgane nach Exstirpation der Geschlechtsdrüsen *288.*
Richelot, E., Ziele der heutigen Chirurgie (Uebersetzung) *523.*
Richet, Ch., *Das Genie (Uebersetzung) *523.*
Riegler, A., *Photographie der von Geschossen in der Luft erzeugten Erscheinungen *524.*
Rombay, D., *Die Ramiepflanze *519.*

Sajó, R., *Vernichtung der Heuschrecken *521.*
Schafarzik, F., Eruptivgesteine des Cserhátgebirges *473.*
Schaffer, R., Histologische Veränderungen des Nervensystemes bei der Tollwut *470.*
Schilberszky, K., Vererbung botanischer Abnormitäten *475.* — *Untersuchungen des Samens *519.* — *Nymphæa thermalis in Ofen *522.*
Schlesinger, L., *Zur Theorie der Fuchs'schen Functionen *468.*
Schmidt, A., *Neuere Richtungen der mineralogischen Forschung *519.* — *Gesteine des Vesuv's *524.*
Schwicker, A., Zur Constitution der Sulfite und Thiosulfate *325.*
Semsey, A. v., Spende von 100,000 Gulden *462.*
Spányik, J., *Einrichtung electrischer Klingeln *522.*
Staub, M., *Ungarns versteinerte Baumstämme *525.*
Szabó, J. v., Neuere Opalfunde in Vörösvágás *473.* — *Publication *521.* — Über das electrische Mikroskop *475.* — *Értekezések a mathematikai tudományok köréből (Abhandlungen aus d. Gebiete d. math. Wiss.) *518.* — *Értekezések a természettudományok köréből (Abh. a. d. Gebiete d. Naturw.) *518.*
Szilasi, J., Das grüne Ultramarin *124.* — *Der älteste Gelehrte der Welt *(Chevreul) 521.*
Szily, E., *Die Astronomie in der Märchenwelt *519.* — *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bodenerschütterungen *523.*
Szily, K. v., Ein Beitrag zur Behandlung der Punctbewegung *220.* — Eröffnungsrede *493.* — *Publication *520.*

Tangl, Fr., Bildungsfehler der Urogenitalorgane *363.*
Tausz, F., Instrument zum Nachweise des Bodendruckes *474.*
Than, K. v., Darstellung volumetrischer Normallösungen *295.*
Török, L., Teilung der roten Blutzellen im Rückenmarke einiger Säugetiere *36.*

Udránszky, L. v., Über Furfurolreactionen *108.* — Studien über den Stoffwechsel der Bierhefe *157.* — Mit *Hinsberg:* Einige Benzoylverbindungen *195.*
Ulbrich, R., Beiträge zu den Methoden der Wein- und Mostanalyse *525.*

Wartha, V., *Vortragscyclus über Thonindustrie *475.*
Weineck, L., *Geschichte der Mondbeschreibung *521.* — *Zeichnungen von Mondkarten *522.*
Weissmann, Fr. und *Reismann*, A., Consecutive Veränderungen weiblicher Sexualorgane nach Exstirpation der Geschlechtsdrüsen *288.*
Winkler, L. W., Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser *337.*

Das * Zeichen bedeutet, dass im Texte nur der Titel angegeben ist.

Digitized by Google

1.

SCHWINGUNGEN GESCHLOSSENER LEITER IM HOMOGENEN MAGNETISCHEN RAUME.

Gelesen in der Sitzung der Akademie den 10. December 1888.

Von Dr. I. FRÖHLICH,

C. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesitö« (Mathematischer und Naturwissenschaftliche Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 43—64.

[Einleitende Bemerkungen.

I. Untersuchung der Schwingungen mit Vernachlässigung der Selbstinduction.

1. Aufstellung der Schwingungsgleichung auf elementarem Wege. — 2. Einfluss der magneto-electrischen Induction auf die Dauer und die Dämpfung der Schwingungen. — 3. Anwendung auf einen suspendirten linearen kreisförmigen Leiter oder auf eine Rolle. — 4. Numerische Beispiele. Der Einfluss des Erdmagnetismus ist fast unmerklich. Im intensiven Raume erleiden die Schwingungen ganz wesentliche Aenderungen; sie werden sogar zu aperiodischen Bewegungen gedämpft.

II. Bestimmung des Einflusses der Selbstinduction (des Extrastromes).

5. Die Schwingungsgleichung bei Berücksichtigung der Selbstinduction. — 6. Vollständiges Integral dieser Gleichung. — 7. Berechnung des Einflusses der Selbstinduction in der ersten Annäherung. — 8. Coëfficient der Selbstinduction für einen linearen Kreisleiter und einer Kreisrolle von quadratischem Querschnitt. Ergänzung der numerischen Beispiele des 4. Paragraphen.

Schlussbemerkungen.]

Einleitende Bemerkungen.

Schwingt ein geschlossener, nicht magnetisirbarer Leiter im magnetischen Raume, so üben die in Folge der Bewegung entstandenen Inductionsströme auf die Schwingungen eine Rückwirkung aus, so dass die Dauer und die Dämpfung derselben eine Aenderung erleiden.

Digitized by Google

Es taucht dabei unwillkürlich die Frage auf, ob diese Aenderungen in der Dauer und der Dämpfung der Schwingungen nicht dazu benützt werden können, um aus ihnen entweder die Intensität des magnetischen Raumes, oder, wenn diese bekannt ist, den absoluten Widerstand des schwingenden Leiters zu bestimmen.

Ueberlegungen dieser Art führten zu den Entwickelungen der vorliegenden Arbeit; darinnen wurde ausschliesslich für Schwingungen im *homogenen* magnetischen Raume der Einfluss der Induction untersucht. *

Zur Vereinfachung der Betrachtungen und zur Erhöhung der Brauchbarkeit der gefundenen Resultate ist die Arbeit in zwei Abschnitte getheilt.

Im ersten Abschnitt ist nur die wechselseitige Induction zwischen der constanten magnetischen Kraft und dem bewegten Leiter berücksichtigt, hingegen die Selbstinduction vernachlässigt. Die hier gefundenen Resultate dürften für die meisten practischen Fälle genügen, denn der Einfluss der Selbstinduction ist fast immer sehr gering; auch sind die Entwickelungen hier ganz elementar.

Im zweiten Abschnitte wird auch die Selbstinduction berücksichtigt; hier musste von den allgemeinen Inductionsgleichungen ausgegangen werden; das Integral der genaueren Schwingungsgleichung findet sich leicht und ebenso der Einfluss der Selbstinduction auf die Schwingungen.

---

* In meiner Arbeit: «*Allgemeine Theorie des Electrodynamometers*», Budapest und Berlin, 1888, habe ich auch die Schwingungen eines solchen Electrodynamometers untersucht, dessen schwingender und unbeweglicher Leitertheil *einen* unverzweigten Leiter bilden und sich im homogenen magnetischen Raume befinden; vergl. l. c. pp. 84, II. 88, 89, 90, 91, 97—99; die dort gegebene Untersuchung schliesst auch das in vorliegender Arbeit behandelte Problem als speciellen Fall ein; indessen sind dort nur die allgemeinen Umrisse des Verfahrens gegeben, und keine Detailfragen betrachtet, so dass es zweckmässig schien, gegenwärtige Arbeit ganz *unabhängig* von der erwähnten zu machen; nur die Bezeichnungen sind beibehalten, um eine etwaige Vergleichung zu erleichtern.

Digitized by Google

I. Untersuchung der Schwingungen mit Vernachlässigung der Selbstinduction.

§ 1. *Aufstellung der Schwingungsgleichung auf elementaren Wege.*

Es bedeute:

$\mathfrak{F}$ die vom schwingenden, linearen Leiter umschlossene Fläche,

$\mathfrak{H}$ die auf die Schwingungsaxe senkrechte Componente der magnetischen Intensität,

ψ den Winkel zwischen $\mathfrak{H}$ und der Normalen von $\mathfrak{F}$, wenn der Leiter sich in der Ruhelage befindet,

φ den Ausschlag des Leiters, gezählt von der Ruhelage ψ,

$F = \mathfrak{F} \cos(\psi + \varphi)$ die Projection der Fläche $\mathfrak{F}$ auf die zu $\mathfrak{H}$ normale Ebene,

w den Widerstand des Leiters,

i die Stromintensität im Leiter,

K das Trägheitsmoment des Leiters,

$K\lambda^2$ den von der Torsionselasticität der Suspensionsdrähte oder- Fäden (eventuell auch von der Arbeit der Erdanziehung) herrührenden Coëfficienten,

$K\varkappa^2$ den vom Widerstande und der Reibung der Luft herrührenden Coëfficienten.

a) Die in Folge der Schwingung im Leiter inducirte electromotorische Kraft, $\mathfrak{E}$, ist nach *Faraday*'s Erfahrungssatze:

$$\mathfrak{E} = -\frac{dF}{dt}\mathfrak{H},$$

das ist, hier:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{H}\mathfrak{F}\frac{d\varphi}{dt}\sin(\psi+\varphi); \qquad (1)$$

demnach die Intensität des inducirten Stromes im Leiter vom Widerstande w:

$$i = \frac{\mathfrak{E}}{w} = \frac{\mathfrak{F}\mathfrak{H}}{w}\frac{d\varphi}{dt}\sin(\psi+\varphi) \qquad (2)$$

b) Auf den suspendirten Leiter üben ein Drehungsmoment aus:

α) Die Torsionselasticität der Suspensfäden oder- Drähte (bei

Digitized by Google

bi- oder multifilarer Suspension auch die Erdanziehung); das von diesen Kräften herrührende Drehungsmoment ist der ersten Potenz von φ direct proportional, hat den negativen Wert:

$$-K\lambda^2\varphi \qquad (\alpha)$$

und hat das Bestreben, den Winkel φ zu verkleinern.

β) Die Reibung und der Widerstand der Luft, welche ein der ersten Potenz der Winkelgeschwindigkeit direct proportionales, der Bewegung entgegengesetztes Drehungsmoment erzeugt:

$$-K\varkappa^2\frac{d\varphi}{dt}. \qquad (\beta)$$

γ) Der den Strom von der Intensität i führende Leiter kann im homogenen magnetischen Raume (bezüglich der electromagnetisch- ponderomotorischen Wirkung) als ein Magnet vom Momente $(i\mathfrak{F})$ betrachtet werden, dessen Axe mit der Normale von $\mathfrak{F}$ zusammenfällt, also mit der Kraft $\mathfrak{H}$ den Winkel $\psi+\varphi$ bildet, welche letztere also das Drehungsmoment

$$-i\mathfrak{F}\mathfrak{H}\sin(\psi+\varphi) \qquad (\gamma)$$

auf den Stromträger ausübt und ebenfalls den Winkel φ zu verkleinern strebt.

δ) Der mechanische Ausdruck des Drehungsmomentes eines Körpers vom Trägheitsmomente K und der Winkelbeschleunigung $\frac{d^2\varphi}{dt^2}$ is bekanntlich:

$$K\frac{d^2\varphi}{dt^2}. \qquad (\delta)$$

Dies Drehungsmoment ist gleich der Summe der Drehungsmomente (α), (β), (γ); man erhält so die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2}+\varkappa^2\frac{d\varphi}{dt}+\lambda^2\varphi+i\frac{\mathfrak{F}\mathfrak{H}}{K}\sin(\psi+\varphi)=0 \qquad (3)$$

Für *kleine* φ vereinfacht sich die Gleichung durch Vernachlässigung der Producte und höheren Potenzen von φ und der Winkelgeschwindigkeit; setzt man noch zur Abkürzung:

Digitized by Google

$$\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{wK}\sin^2\psi = \sigma^2 \tag{4}$$

so wird die Schwingungsgleichung:

$$\varphi'' + (\varkappa^2 + \sigma^2)\,\varphi' + \lambda^2\varphi = 0, \tag{5}$$

wobei $\varkappa^2$, σ^2, λ^2 Constante sind. Es ist dies die gewöhnliche Gleichung der gedämpften Schwingung, doch erscheint hier der Bewegungswiderstand um σ^2 vermehrt.

§ 2. *Einfluss des Inductionsstromes auf die Dauer und die Dämpfung der Schwingungen.*

a) Das vollständige Integral von Gleichung (5) ist:

$$\varphi + \gamma_1 e^{-k_1 t} + \gamma_2 e^{-k_2 t}, \tag{6}$$

wobei γ_1 und γ_2 die Constanten der Integration bedeuten, hingegen k_1 und k_2 die Wurzeln der characteristischen Gleichung

$$k^2 - (\varkappa^2 + \sigma^2)\,k + \lambda^2 = 0, \tag{7}$$

nämlich:

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \tfrac{1}{2}(\varkappa^2 + \sigma^2) - \tfrac{1}{2}\sqrt{(\varkappa^2 + \sigma^2) - 4\lambda^2} \\ k_2 &= \tfrac{1}{2}(\varkappa^2 + \sigma^2) + \tfrac{1}{2}\sqrt{(\varkappa^2 + \sigma^2) - 4\lambda^2} \end{aligned}\right\}. \tag{7a}$$

Solange k_1 und k_2 reell sind, bedeutet (6) eine aperiodische Bewegung.

b) Finden aber *Schwingungen* statt, so kann das Integral (6) geschrieben werden:

$$\varphi = Ae^{-\Lambda\frac{t}{T}}\cos\left(\pi\,\frac{t}{T} + a\right), \tag{8}$$

wo A und a Constanten der Integration sind, während die Schwingungsdauer (halbe Periode) T und das logarithmische Decrement, Λ die Werthe haben:

$$\left.\begin{aligned} T &= \frac{2\pi}{\sqrt{4\lambda^2 - (\varkappa^2 + \sigma^2)^2}} \\ \Lambda &= \tfrac{1}{2}(\varkappa^2 + \sigma^2)\,T. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Oder auch:

$$\frac{\Lambda}{T} = \tfrac{1}{2}(\varkappa^2 + \sigma^2); \qquad \lambda^2 = \frac{\pi^2 + \Lambda^2}{T^2} \tag{9a}$$

Digitized by Google

Gleichungen (7_a) werden:

$$k_1 = \frac{\Lambda}{T} - \frac{\pi}{T}\sqrt{-1}; \quad k_2 = \frac{\Lambda}{T} + \frac{\pi}{T}\sqrt{-1} \tag{7_b}$$

Da nur σ^2, Gleichung (4), von der Induction abhängt, so lassen die Formeln (9) den Einfluss der Induction auf die Schwingungen sehr leicht erkennen.

c) Im Ausnahmefalle, wo $2\lambda = \varkappa^2 + \sigma^2$ ist, wird $T = \infty$; die Bewegung hört auf periodisch zu sein und das vollständige Integral (6) wird:

$$\varphi = (\gamma_1 + t\gamma_2)e^{-\frac{1}{2}(\varkappa^2+\sigma^2)t} \tag{10}$$

bb) Schwingt der suspendirte Leiter einmal um die Gleichgewichtslage ψ_1, das andremal um ψ_2, so wird aus (9):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Lambda_2}{T_2} - \frac{\Lambda_1}{T_1} &= \tfrac{1}{2}\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{wK}\,(\sin^2\psi_2 - \sin^2\psi_1) \\ 0 &= \pi^2\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right) + \frac{\Lambda_2^2}{T_2^2} - \frac{\Lambda_1^2}{T_1^2} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Betrachtet man das letzte Glied der zweiten Gleichung als Product einer Summe und einer Differenz, so wird mit Benützung der ersten Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{wK}\,(\sin^2\psi_2 - \sin^2\psi_1) = \frac{2\pi^2}{T_1 T_2}\cdot\frac{T_2^2 - T_1^2}{T_1\Lambda_2 + T_2\Lambda_1} \tag{11_a}$$

Wenn nun $\sin^2\psi_2 > \sin^2\psi_1$ so wird nach (11_a) auch $T_2 > T_1$; nach der ersten Gleichung von (11) noch $\frac{\Lambda_2}{T_2} > \frac{\Lambda_1}{T_1}$, daher auch $\Lambda_2 > \Lambda_1$; es kann also die *Dauer und die Dämpfung der Schwingungen nur gleichzeitig zunehmen oder gleichzeitig abnehmen*, was übrigens auch schon aus (9) folgt.

bbb) Bezeichnen wir diejenigen Werthe, die sich auf den Fall $\psi = 0$ oder, was dasselbe ist, auf den Fall $\mathfrak{H} = 0$ beziehen, mit dem Index $_0$, während unbezeichnete Grössen sich auf beliebige ψ und $\mathfrak{H}$ beziehen, so wird aus (9_a):

$$\frac{\Lambda_0}{T_0} = \tfrac{1}{2}\varkappa^2; \qquad \lambda^2 = \frac{\pi^2 + \Lambda_0^2}{T_0^2} \tag{9_b}$$

Digitized by Google

Aus (9_a) und (9_b) entsteht durch Subtraction und Substitution:

$$\pi^2\left(\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{T^2}\right)=\frac{\Lambda^2}{T_0^2}-\frac{\Lambda_0^2}{T_0^2}=\tfrac{1}{2}\varkappa^2\sigma^2+\tfrac{1}{4}\sigma^4=\frac{\Lambda_0}{T_0}\sigma^2+\tfrac{1}{4}\sigma^4,$$

oder:

$$\sigma^4+4\frac{\Lambda_0}{T_0}\sigma^2=4\pi^2\left(\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{T^2}\right). \qquad (12)$$

Wir erhalten daraus mittels (4):

$$\sigma^2=\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{wK}\sin^2\psi=-2\frac{\Lambda_0}{T_0}\pm 2\left\{\pi^2\left(\frac{1}{T_0^2}-\frac{1}{T^2}\right)+\frac{\Lambda_0^2}{T_0^2}\right\}^{\frac{1}{2}}, \qquad (12_a)$$

wobei nur das obere Vorzeichen giltig ist.

In anderer Form:

$$\left(\frac{T_0}{T}\right)^2=1-\frac{\sigma^2}{4\pi^2}(4\Lambda_0 T_0+\sigma^2 T_0). \qquad (12_b)$$

Gleichung (12_a) kann zur Bestimmung von σ^2 (also von $\mathfrak{H}^2$ oder w) dienen, wenn Λ_0, T_0, T als Beobachtungsgrössen bekannt sind; hingegen ist Gleichung (12_b) zur Berechnung der Aenderung der Schwingungsdauer geeignet, wenn σ^2, T_0, Λ_0 bekannt sind.

Schliesslich wird die erste der Gleichungen (11):

$$\frac{\Lambda}{T}-\frac{\Lambda_0}{T_0}=\tfrac{1}{2}\sigma^2=\tfrac{1}{2}\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{wK}\sin^2\psi \qquad (13)$$

woraus mit Hinzuziehung von (12_b) die Aenderung des logarithmischen Decrementes folgt.

cc) Ist der Einfluss der Induction so gross, dass die Schwingung zu einer aperiodischen Bewegung gedämpft wird, so ergiebt sich derjenige Werth von σ^2, bei welchem die Periodicität der Bewegung aufhört, aus (12_a), wenn darin $T=\infty$ gesetzt wird; man findet:

$$\sigma_\infty^2=\frac{2}{T_0}(\sqrt{\pi^2-\Lambda_0^2}-\Lambda_0). \qquad (14)$$

§ 3. *Anwendung auf einen suspendirten linearen kreisförmigen Leiter oder auf eine Rolle.*

Digitized by Google

Es bezeichne:

R den mittleren Radius der vom linearen Leiter umschlossenen Fläche,

q den Flächeninhalt des Leiterquerschnittes,

W den Widerstand der würfelartigen Raumeinheit der Leitersubstanz (specifischer Leitungswiderstand), multiplicirt in die Längeneinheit,

ρ die specifische Dichte der Leitersubstanz.

Die Ebene des Leiters ist vertical, die Richtung des nichtleitenden Aufhängefadens geht durch den Mittelpunct des Kreises vom Radius R.

Dann gilt in sehr grosser Annäherung:

$$\begin{aligned} w &= \frac{2\pi R}{q} W, \\ K &= (2\pi q R\rho)\tfrac{1}{2} R^2 \\ \mathfrak{F} &= \pi R^2 \\ \frac{\mathfrak{F}^2}{wK} &= \tfrac{1}{2} \cdot \frac{1}{W\rho} \end{aligned} \tag{15}$$

welch letzterer Wert von den Dimensionen des Leiters ganz unabhängig ist und ausschliesslich von der Natur der Leitersubstanz abhängt.

Anmerkung: Bildet der Leiter eine *Rolle* von n Windungen, dann wird w und F, ferner näherungsweise auch K, n-mal grösser, so dass das Verhältniss $\mathfrak{F}^2 : wK$ nahezu unverändert bleibt.

Der Leiter bestehe aus *Kupfer;* die Zahlenwerthe wollen wir auf das *C. G. S.* System beziehen.

Der Widerstand eines meterlangen reinen Kupferprismas von einem mm² Querschnitt beträgt bei 15° C. angenähert $\frac{1}{56{\cdot}5}\ 10^9$ absolute Widerstandseinheiten oder $\frac{1}{56.5}$ *Ohm*, oder $\frac{1}{53.1}$ *Siemens;* demnach ist der Widerstand eines Kupferwürfels, dessen Seite 1 C.:

$$\frac{1}{C} W = \frac{1}{56{\cdot}5}\ 10^5 \cdot \frac{C}{S} = 1.77\ 10^3 \frac{C}{S} \cdot$$

Die specifische Dichte des Kupfers ist in runder Zahl 9, also

$$2\rho = 18 \frac{G}{C^3} \cdot$$

Digitized by Google

Daraus folgt

$$\frac{\sigma^2}{\mathfrak{H}^2 \sin^2\psi} = \frac{\mathfrak{F}^2}{wK} = \frac{1}{2\rho W} = 0{\cdot}314.10^{-4}\,\frac{SC}{G} \qquad (15_a)$$

welcher Werth von den Dimensionen des Leiters nicht abhängt.

§ 4. *Numerische Beispiele. Der Einfluss des Erdmagnetismus ist sehr gering. Im intensiven Raume erleiden die Schwingungen ganz wesentliche Aenderungen; sie werden sogar zu aperiodischen Bewegungen gedämpft.*

a) Die Horizontal-Componente des Erdmagnetismus beträgt für Mittel-Europa abgerundet:

$$\mathfrak{H}_f = 0{\cdot}20\ \frac{G^{\frac{1}{2}}}{SC^{\frac{1}{2}}},$$

so dass aus (15_a) wird:

$$\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}_f^2}{wK} = 0{\cdot}1256.10^{-5}\,S^{-1} \qquad (16)$$

Wenn die Ebene des Leiters sich in der Ruhelage im erdmagnetischen Meridian befindet, dann wird $\psi = \frac{1}{2}\pi$ und der Wert (16) ist der grösste von σ^2, (4), im erdmagnetischen Raume; daher wird auch für diese und für die darauf senkrechte Ruhelage Gleichung (13):

$$\frac{\Lambda}{T} - \frac{\Lambda_0}{T_0} = 0{\cdot}628.10^{-6}\,S^{-1}. \qquad (17)$$

Nimmt man eine sehr grosse Schwingungsdauer an, um den Einfluss der Induction recht gross werden zu lassen, also etwa $T_0 = 1000\,.\,S$, ferner $\Lambda_0 = 0{\cdot}10$, so dass das Verhältniss der aufeinander folgenden Amplituden (Dämpfungsverhältniss) $e^{\Lambda_0} = 1{\cdot}1052$, und untersucht die Schwingungen, die einmal in der Meridianebene, das andremal in der darauf senkrechten Ebene geschehen, so findet man folgende Zahlen:

$$\frac{\Lambda_0}{T_0} = 10^{-4}\,S^{-1}, \qquad \sigma^2 = 1.256\,10^{-6}\,S^{-1}$$

aus (12_b), (13), (17):

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} T &= T_0\,(1+0{\cdot}000005), \\ \Lambda &= \Lambda_0\,(1+0{\cdot}0064), \\ e^{\Lambda_0} &= 1{\cdot}1052\,; \qquad e^{\Lambda} = 1{\cdot}1059. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Es sind also die von der erdmagnetischen Induction herrührenden Differenzen $T - T_0$ und $\Lambda - \Lambda_0$ so gering, dass sie nur bei den genauesten Präcisionsmessungen bemerkbar werden.

Hätte man T_0 *kleiner* gewählt, so würden nach (12_b) und (13) diese Differenzen noch viel kleiner sein.

Man findet demnach, dass die Schwingungen eines Kreisleiters oder einer kreisförmigen Rolle im erdmagnetischen Raume, selbst wenn der Leiter aus einer so gut leitenden Substanz wie Kupfer besteht, in Folge der sehr geringen Aenderungen in der Dauer und der Dämpfung der Schwingung, nicht geeignet sind zur Bestimmung der Intensität der erdmagnetischen Kraft oder wenn diese bekannt ist, des absoluten Widerstandes des schwingenden Leiters.

ba) Setzen wir aber:

$$T_0 = 10\,.\,S; \quad \Lambda_0 = 0{\cdot}10; \quad \mathfrak{H} = 20\,.\,\frac{G^{\frac{1}{2}}}{SC^{\frac{1}{2}}} = 100\,\mathfrak{H}_f,$$

dann wird:

$$\sigma^2 = 0{\cdot}01256\,S^{-1}, \quad \frac{\Lambda_0}{T_0} = 10^{-2}\,S^{-1};$$

aus (12_b) und (13):

$$\left.\begin{aligned} T &= T_0\,(1+0{\cdot}00091) \\ \Lambda &= \Lambda_0\,(1+0{\cdot}631) \\ e^{\Lambda_0} &= 1{\cdot}1052\,; \quad e^{\Lambda} = 1{\cdot}1773 \end{aligned}\right\} \tag{19_a}$$

bb) Es sei T_0 und Λ_0 wie im vorigen Beispiel *ba)*, jedoch sei:

$$\mathfrak{H} = 100\,\frac{G^{\frac{1}{2}}}{SC^{\frac{1}{2}}} = 500\,\mathfrak{H}_f.$$

Es wird:

$$\sigma^2 = 0{\cdot}314\,S^{-1}; \qquad \frac{\Lambda_0}{T_0} = 10^{-2}\,S^{-1};$$

ferner aus (12_b) und (13):

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} T &= T_0\,(1+0{\cdot}181) \\ \Lambda &= \Lambda_0\,(1+19{\cdot}6) \\ e^{\Lambda_0} &= 1{\cdot}1052; \quad e^{\Lambda} = 7{\cdot}351. \end{aligned}\right\} \qquad (19_b)$$

Die Beispiele *ba)* und *bb)* beziehen sich ebenfalls auf leicht realisirbare Fälle; demnach wird im intensiven magnetischen Raume, wie solcher mittels Electromagnete oder starker Ströme in sehr hohem Grade erzeugt werden kann, die Dauer, besonders aber die Dämpfung der Schwingungen sehr bedeutend geändert. Diese Aenderungen sind also dazu geeignet, um aus ihnen mittels Gleichung (12_a) die Grösse σ^2 oder $\mathfrak{H}^2$, oder w zu bestimmen.

c) Es sei wie in den vorigen beiden Fällen $\Lambda_0 = 0{\cdot}10$, $T_0 = 10\,.\,S$, man suche denjenigen Werth von σ^2 und damit auch denjenigen von $\mathfrak{H}$, bei welchem die Schwingung in Folge der Induction zu einer *aperiodischen* Bewegung gedämpft wird.

Aus (14) findet sich:

$$\sigma_\infty^2 = 0{\cdot}608\,.\,S^{-1},$$

hieraus, und weil $\varphi = \frac{1}{2}\pi$, gilt aus (15_a):

$$\frac{\sigma_\infty^2}{\mathfrak{H}_\infty^2} = 0{\cdot}314.10^{-4}\,\frac{SC}{G};$$

demnach

$$\mathfrak{H}_\infty = 139{\cdot}1\,G^{\frac{1}{2}}\,S^{-1}\,C^{-\frac{1}{2}} = 695{\cdot}5\,\mathfrak{H}_f. \qquad (20)$$

Wenn also $T_0 = 10\,S$ und $\Lambda_0 = 0{\cdot}10$, so wird in einem magnetischen Raume, dessen Intensität nicht ganz 700-mal diejenige der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus ist, die Schwingung zu einer aperiodischen Bewegung gedämpft.

Wäre die Intensität noch grösser, so würde die Aperiodicität der Bewegung noch dadurch verstärkt werden, dass der Leiter noch schneller zur Ruhe gelangt.

Der hier gefundene Werth von $\mathfrak{H}_\infty$ ist nicht übermässig gross; hätten wir T_0 grösser gewählt, so wäre $\mathfrak{H}_\infty$ kleiner geworden, vergl. (14), dasselbe gilt für Λ_0; doch muss hier immer gelten $\pi > \Lambda_0$.

Wäre T_0 kleiner gewählt worden, so würde sich ein grösseres $\mathfrak{H}_\infty$ ergeben.

Für geringe Λ_0 ist $\mathfrak{H}_\infty$ annähernd der reciproken Quadratwurzel von T_0 proportional.

Digitized by Google

II. Bestimmung des Einflusses der Selbstinduction auf die Schwingungen.

§ 5. *Die Schwingungsgleichung mit Berücksichtigung der Selbstinduction.*

Die Gleichungen der electromagnetischen Induction bei *einem* geschlossenen Leiter und bei *permanenten* Magneten sind:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d}{dt}(iL) + \frac{dQ}{dt} + wi - E = 0, \\ &\tfrac{1}{2}i^2\frac{dL}{dt} + i\frac{dQ}{dt} + \frac{d}{dt}(\mathbf{L}-\mathbf{T}) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Dabei bedeutet:

L den Coëfficienten der Selbstinduction des Leiters,

w den Widerstand des Leiters,

i die Stromintensität im Leiter,

E die im Leiter wirkende, von der Induction unabhängige electromotorische Kraft,

iQ das Potential der Wechselwirkung zwischen den im Leiter vorhandenen Strom i und den vorhandenen Magneten,

$\mathbf{L}$ die Arbeit der auf den Leiter einwirkenden äusseren mechanischen Kräfte,

$\mathbf{T}$ die ponderische lebendige Kraft des bewegten Teiles des Leiters.

Bildet der Leiter *eine* geschlossene *starre* Leitung, die im *homogenen* und constanten Raume Schwingungen mit kleiner Amplitude vollführt, dann können diese Grössen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} &L = \text{Constans}, \\ &w = \text{Constans}, \\ &E = 0, \\ &Q = -\mathfrak{F}\mathfrak{H}\cos(\psi+\varphi) = -\mathfrak{F}\mathfrak{H}(\cos\psi - \varphi\sin\psi + \ldots), \\ &d\mathbf{L} = -K\varphi'(\lambda^2\varphi + \varkappa^2\varphi' + \text{höhere Glieder})\,dt, \\ &d\mathbf{T} = d(K\tfrac{1}{2}\varphi'^2) = K\varphi'\varphi''dt. \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

Digitized by Google

Die Bedeutung der rechtsseitigen Grössen dieser Gleichungen wurde schon in § 1. festgesetzt.

Vernachlässigt man die höheren Potenzen und Producte von φ, φ', φ'', so wird aus (21):

$$\left.\begin{aligned} Li' + wi + \mathfrak{F}\mathfrak{H}\varphi' \sin\psi &= 0, \\ \frac{\mathfrak{F}\mathfrak{H}}{K}\, i \sin\psi - \lambda^2\varphi - \varkappa^2\varphi' - \varphi'' &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Die letzte Gleichung kann geschrieben werden:

$$(wi)\,\mathfrak{F}\mathfrak{H}\sin\psi = wK(\lambda^2\varphi + \varkappa^2\varphi' + \varphi''),$$

daraus folgt, weil ψ constant:

$$(Li')\,\mathfrak{F}\mathfrak{H}\sin\psi = LK(\lambda^2\varphi' + \varkappa^2\varphi'' + \varphi''').$$

Addirt man diese zwei Gleichungen und bemerkt, dass die linksseitige Summe, wie aus der ersten der Gleichungen (23) ersichtlich, gleich ist $-\varphi'\,\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2\sin^2\psi$, so findet sich i und i' eliminirt und die so gewonnene Gleichung für φ ist in geordneter Form wie folgt:

$$\frac{L}{w}\varphi''' + \left(1 + \varkappa^2\frac{L}{w}\right)\varphi'' + \left(\varkappa^2 + \sigma^2 + \lambda^2\frac{L}{w}\right)\varphi' + \lambda^2\varphi = 0, \qquad (24)$$

wobei σ^2 den in Gleichung (4) bezeichneten Wert hat.

Die Gleichung für i unterscheidet sich von (24) nur dadurch, dass an Stelle von φ, φ', φ'' die Werte i, i', i'' zu stehen kommen.

Würde man vom Einflusse der Selbstinduction absehen, so hätte man in (24) die mit L behafteten Glieder zu vernachlässigen; dadurch übergeht (24) in die einfachere Gleichung (5), die mit Vernachlässigung der Selbstinduction, auf elementarem Wege aufgestellt wurde.

§ 6. *Vollständiges Integral der Schwingungsgleichung.*

Man setze zur Abkürzung

$$\frac{w}{L} = \mathfrak{c} \qquad (25)$$

so wird (24):

Digitized by Google

$$\varphi''' + (\varkappa^2 + \mathfrak{c})\varphi'' + (\varkappa^2\mathfrak{c} + \sigma^2\mathfrak{c} + \lambda^2)\varphi' + \lambda^2\mathfrak{c}\varphi = 0.^* \qquad (24_a)$$

a) Das vollständige Integral dieser Gleichung ist:

$$\varphi = \mathfrak{D}_1 e^{-\tau_1 t} + \mathfrak{D}_2 e^{-\tau_2 t} + \mathfrak{D}_3 e^{-\tau_3 t}, \qquad (26)$$

dabei sind $\mathfrak{D}_1$, $\mathfrak{D}_2$, $\mathfrak{D}_3$ Constanten der Integration und τ_1, τ_2, τ_3 die Wurzeln der folgenden characteristischen Gleichung:

$$\tau^3 - (\varkappa^2 + \mathfrak{c})\tau^2 + (\varkappa^2\mathfrak{c} + \sigma^2\mathfrak{c} + \lambda^2)\tau - \lambda^2\mathfrak{c} = 0. \qquad (27)$$

Sind die drei Wurzeln *reell*, dann bedeutet (26) eine aperiodische Bewegung.

b) Wenn zwei von den Wurzeln τ, etwa τ_1 und τ_2 complex und conjugirt sind, so kann das Integral (26) geschrieben werden:

$$\varphi = \mathfrak{D} e^{-\Lambda_1' \frac{t}{T_1'}} \cos\left(\pi \frac{t}{T_1'} + \mathfrak{q}\right) + \mathfrak{D}_3 e^{-\tau_3 t}, \qquad (28)$$

wobei $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{q}$, $\mathfrak{D}_3$ die Constanten der Integration sind, hingegen:

$$T_1' = \frac{\pi\sqrt{-1}}{\frac{1}{2}(\tau_1 - \tau_2)}; \qquad \Lambda_1' = \tfrac{1}{2}(\tau_1 + \tau_2) \qquad (28_a)$$

die Werte der Schwingungsdauer und der Dämpfung bedeuten.

c) Haben die Wurzeln τ_1 und τ_2 gleichen Werth, etwa τ_{12}, so wird aus (26):

$$\varphi = (\mathfrak{D}_1 + t\mathfrak{D}_2)e^{-\tau_{12} t} + \mathfrak{D}_3 e^{-\tau_3 t}, \qquad (29)$$

also eine ebenfalls aperiodische Bewegung.

Die wesentlichsten Characteristica der Integrale (26), (28),

---

* Diese Gleichung ist im Gleichungssystem (II), p. 89 meiner, hier p. 2. citirten Arbeit: «Allgemeine Theorie des Electrodynamometers» als einfacherer Fall enthalten; beachtet man nämlich die Werte der Coëfficienten a, b, c, d derselben, p. 88, so bemerkt man sofort, dass man auf p. 84, II System, Zeile 13 v. o. nur die Constanten ϑ und J gleich Null zu setzen hat; dann wird nämlich $\Theta = 0$, $\mu^2 = \lambda^2$, $B = -\frac{K}{L_0}\xi_1$, $D = \xi_1$, wobei dort, p. 16, (4): $\xi_1 = \frac{\mathfrak{F}\mathfrak{H}}{K}\sin\psi_0$. Also wird: $-BD = +\frac{\mathfrak{F}^2\mathfrak{H}^2}{L_0 K}\sin^2\psi_0$, oder hier, nach Gleichung (4) und (25) im Texte: $-BD = c\sigma^2$. Die formale Uebereinstimmung ist also vollkommen, aber die weitere Behandlung der Gleichung ist hier, der Natur der Sache gemäss, eine andere als dort.

Digitized by Google

(29) sind die Wurzeln τ_1, τ_2, τ_3 der Gleichung (27); diese finden sich leicht auf gewöhnlichem Wege, aber ihre algebraischen Ausdrücke sind etwas umständlich und nicht wohl geeignet, den Einfluss der Selbstinduction in übersichtlicher Weise erkennen zu lassen.

§ 7. *Berechnung des Einflusses der Selbstinduction in der ersten Annäherung.*

Gleichung (27) kann, anders geordnet, geschrieben werden:

$$(\tau^2 - (\varkappa^2 + \sigma^2)\tau + \lambda^2)(\tau - c) + \sigma^2\tau^2 = 0. \qquad (30)$$

Wenn nun das letzte Glied der Gleichung im Verhältniss zu den übrigen Gliedern gering ist, und dies dürfte fast immer der Fall sein, so werden die Wurzeln τ_1, τ_2, τ_3 dieser Gleichung (30) sich nur sehr wenig von den Wurzeln der Gleichung:

$$(\tau^2 - (\varkappa^2 + \sigma^2)\tau + \lambda^2)(\tau - c) = 0,$$

also von denen der Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \tau^2 - (\varkappa^2 + \sigma^2)\tau + \lambda^2 &= 0 \\ \tau - c &= 0 \end{aligned}\right\},$$

nämlich von k_1, k_2, vergl. (7_a) und c unterscheiden können.

Man kann also schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \tau_1 &= k_1 + \Delta k_1 \\ \tau_2 &= k_2 + \Delta k_2 \end{aligned}\right\}; \qquad \tau_3 = c + \Delta c. \qquad (30_a)$$

Diese Wurzeln haben der Gleichung (30) Genüge zu leisten; fasst man $k_1 + \Delta k_1$ und $k_2 + \Delta k_2$ durch Fortlassung der Indices zusammen, so gilt (30) für $k + \Delta k$ und $c + \Delta c$ mit Strenge:

$$\left.\begin{aligned} ((k+\Delta k)^2 - (\varkappa^2+\sigma^2)(k+\Delta k) + \lambda^2)(k+\Delta k - c) + \sigma^2(k+\Delta k)^2 &= 0, \\ ((c+\Delta c)^2 - (\varkappa^2+\sigma^2)(c+\Delta c) + \lambda^2)(c+\Delta c - c) + \sigma^2(c+\Delta c)^2 &= 0. \end{aligned}\right\}$$

Da indess k der Gleichung (7), nämlich $k^2 - (k^2+\sigma^2)k + \lambda^2 = 0$ entspricht, so wird:

$$\left.\begin{aligned} ((2k - \varkappa^2 - \sigma^2)\Delta k + \overline{\Delta k}^2)(k + \Delta k - c) + \sigma^2(k+\Delta k)^2 &= 0 \\ ((c+\Delta c)^2 - (k^2+\sigma^2)(c+\Delta c) + \lambda^2)\Delta c + \sigma^2(c+\Delta c)^2 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (31)$$

Digitized by Google

Auch diese Gleichungen gelten noch mit voller Strenge.

Gewöhnlich sind Δk und Δc so klein, dass man ohne merklichen Fehler ihre höheren Potenzen vernachlässigen kann; dann wird aus (31):

$$\left.\begin{aligned} &\Delta k(2k-\varkappa^2-\sigma^2)(k-c)+\sigma^2k^2+2\sigma^2k\Delta k=0\\ &\Delta c(c^2-(\varkappa^2+\sigma^2)c+\lambda^2)+\sigma^2c^2+2\sigma^2c\Delta c=0. \end{aligned}\right|$$

Hieraus findet man die gesuchten Grössen Δk und Δc sofort:

$$\left.\begin{aligned} \Delta k &= \frac{\sigma^2k^2}{2k^2-(2c+\varkappa^2-\sigma^2)k+c(\varkappa^2+\sigma^2)}\\ \Delta c &= -\frac{\sigma^2c^2}{c^2-(\varkappa^2+\sigma^2)c+\lambda^2} \end{aligned}\right| \qquad (32)$$

In die obere Gleichung hat man, gemäss den Formeln (7_a), einmal k_1, das anderemal k_2 an Stelle von k zu setzen, um Δk_1 und Δk_2 zu finden, dann giebt (30_a) die Werthe von τ_1 und τ_2.

a) Die Formeln (32) können unmittelbar angewendet werden, wenn k_1 und k_2 *reell* sind.

b) Sind k_1 und k_2 complex und conjugirt, dann gilt dasselbe auch für Δk_1 und Δk_2; es wird dann gleichzeitig nach (9_b), oder auch gemäss der Bezeichnung von (28) und (28_a):

$$\left.\begin{aligned} k+\Delta k &= \frac{A}{T}+\Delta\left(\frac{A}{T}\right)\mp\left(\frac{\pi}{T}+\Delta\left(\frac{\pi}{T}\right)\right)\sqrt{-1}\\ k+\Delta k &= \frac{A'}{T'}\mp\frac{\pi}{T'}\sqrt{-1}. \end{aligned}\right| \qquad (33)$$

Dabei ist:

$$\left.\begin{aligned} A' &= A+\Delta A\\ T' &= T+\Delta T. \end{aligned}\right| \qquad (34)$$

In solchen Fällen hat man die erste der Gleichungen (32) zu transformiren.

Setzt man nämlich aus (7_b)

$$k=\frac{A}{T}\mp\frac{\pi}{T}\sqrt{-1}; \qquad k^2=\frac{\pi^2+A^2}{T^2}\mp 2\frac{\pi A}{T^2}\sqrt{-1};$$

und aus (9) und (9_b), p. 6:

Digitized by Google

$$x^2-\sigma^2=2\left(2\frac{\Lambda_0}{T_0}-\frac{\Lambda}{T}\right);\qquad x^2+\sigma^2=2\frac{\Lambda}{T}\,.$$

in die Gleichungen (32), so wird aus ihnen:

$$\left.\begin{aligned}\Delta k&=-\tfrac{1}{2}\sigma^2\,\frac{\Lambda^2-\pi^2\mp 2\pi\Lambda\sqrt{-1}}{2\Lambda^2-\pi^2-2\Lambda\Lambda_0\frac{T}{T_0}\mp\pi\left(3\Lambda-2\Lambda_0\frac{T}{T_0}-cT\right)\sqrt{-1}}\\ \Delta c&=-\,\frac{\sigma^2c^2}{c^2+2c\left(\frac{\Lambda}{T}-\frac{\Lambda_0}{T_0}\right)+\frac{\pi^2+\Lambda^2}{T^2}}\end{aligned}\right\}(35)$$

Man transformire Δk indem man setzt:

$$\left.\begin{aligned}\Lambda^2-\pi^2&=A;\qquad 2\pi\Lambda=B;\\ 2\Lambda^2-\pi^2-\Lambda\Lambda_0\frac{T}{T_0}&=C;\quad \pi\left(3\Lambda-2\Lambda_0\frac{T}{T_0}-cT\right)=D;\end{aligned}\right\}(35_a)$$

dann wird aus (35):

$$\Delta k=-\tfrac{1}{2}\sigma^2\,\frac{AC+BD}{C^2+D^2}\mp(-\tfrac{1}{2}\sigma^2)\,\frac{BC-AD}{C^2+D^2}\sqrt{-1}\,.$$

Vergleicht man damit (33) so ergiebt sich sofort:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Lambda_1}{T_1}&=\frac{\Lambda}{T}-\tfrac{1}{2}\sigma^2\,\frac{AC+BD}{C^2+D^2}\\ \frac{\pi}{T_1}&=\frac{\pi}{T}-\tfrac{1}{2}\sigma^2\,\frac{BC-AD}{C^2+D^2}\end{aligned}\right\}(36)$$

Diese Gleichungen sind dazu geeignet, die von der Selbstinduction herrührenden Differenzen $\Delta T=T_1-T$ und $\Delta\Lambda=\Lambda_1-\Lambda$ der Schwingungsdauer und des logarithmischen Decrementes zu berechnen.

c) Die Formeln (35_a) und (36) versagen den Dienst, wenn nach Gleichungen (8), (10), (14) $2\lambda=x^2+\sigma_\infty^2$ wird, das ist, wenn $T=\infty$, und nach (7_a) $k_1=k_2=\lambda$; man muss dann wieder von der ursprünglichen Gleichung (30) ausgehen.

Es bedeute dann $\tau_1=\tau_2=\lambda+\Delta k$ den Wert, den die Wurzeln τ_1 und τ_2 der Gleichung (30) annehmen, wenn sie gleich werden; diese Gleichheit tritt nur bei einem ganz bestimmten Werte

Digitized by Google

von σ^2 ein, bei welchem $x^2+\sigma^2$ sich nur um ein Geringes von 2λ unterscheidet, wir schreiben also diesen Werth:

$$\left.\begin{aligned} x^2+\sigma^2 &= x^2+\sigma_\infty^2+\Delta\sigma_\infty^2 = 2\lambda+\Delta\sigma_\infty^2, \\ \text{während, wie erwähnt:}& \\ \tau_1 &= \tau_2 = k+\Delta k = \lambda+\Delta k. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Die hier eingeführten Werthe von Δk und $\Delta\sigma_\infty^2$ verbindet die Bedingung, dass Δk nur reell und einwerthig sein kann.

Setzt man den obigen Werth von $x^2+\sigma^2$ und von $k=\lambda$ in (30), so ist die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} &((\lambda+\Delta k)^2-(2\lambda+\Delta\sigma_\infty^2)(\lambda+\Delta k)+\lambda^2)(\lambda+\Delta k-c)+ \\ &\quad +(\sigma_\infty^2+\Delta\sigma_\infty^2)(\lambda+\Delta k)^2=0 \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Setzt man abkürzungsweise

$$c-\lambda=\omega^2, \quad (39)$$

ordnet nach Δk und berücksichtigt nur die Glieder bis einschliesslich der zweiten Potenz oder dem Producte von Δk und $\Delta\sigma_\infty^2$, so findet man:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta k^2(-\omega^2+\sigma_\infty^2)+2(\lambda\sigma_\infty^2+\tfrac{1}{2}(\omega^2+\lambda)\Delta\sigma_\infty^2)\Delta k+ \\ &\quad +\lambda(\lambda\sigma_\infty^2+(\omega^2+\lambda)\Delta\sigma_\infty^2)=0 \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Die Bedingung, dass die beiden Wurzeln Δk_1 und Δk_2 dieser Gleichung gleichen Werth haben, ist:

$$\Delta k_1^2=\Delta k_2^2=\left\{\frac{\lambda\sigma_\infty^2+\frac{1}{2}(\omega^2+\lambda)\Delta\sigma_\infty^2}{\sigma_\infty^2-\omega^2}\right\}^2=+\lambda\,\frac{\lambda\sigma_\infty^2+(\omega^2+\lambda)\Delta\sigma_\infty^2}{\sigma_\infty^2-\omega^2} \quad (40_a)$$

Oder:

$$\left.\begin{aligned} &\lambda^2\sigma_\infty^4+\lambda\sigma_\infty^2(\omega^2+\lambda)\Delta\sigma_\infty^2+\tfrac{1}{4}(\omega^2+\lambda)^2(\Delta\sigma_\infty^2)^2=- \\ &\quad -\lambda^2\sigma_\infty^2(\omega^2-\sigma_\infty^2)-\lambda(\omega^2+\lambda)(\omega^2-\sigma_\infty^2)\Delta\sigma_\infty^2 \end{aligned}\right.$$

Hieraus:

$$(\Delta\sigma_\infty^2)^2\tfrac{1}{4}(\omega^2+\lambda)^2+\lambda(\omega^2+\lambda)\omega^2\Delta\sigma_\infty^2+\lambda^2\sigma_\infty^2\omega^2=0 \quad (41)$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für $\Delta\sigma_\infty^2$, wenn die Bedingung $\Delta k_1=\Delta k_2$ erfüllt ist.

Gleichung (41) ergiebt:

Digitized by Google

$$\Delta\sigma_\infty^2 = -2\lambda \frac{\omega^2}{\omega^2+\lambda}\left\{1 \mp \sqrt{1-\frac{\sigma_\infty^2}{\omega^2}}\right\} \tag{42}$$

Also wird auch (40_a):

$$\Delta k_1 = \Delta k_2 = \frac{\lambda}{\omega^2-\sigma_\infty^2}\left\{\sigma_\infty^2 - \omega^2\left[1 \mp \sqrt{1-\frac{\sigma_\infty^2}{\omega^2}}\right]\right\} \tag{43}$$

In (42) und (43) ist das *obere* des doppelten Vorzeichens zu benützen.

Anmerkung. Wenn σ_∞^2, wie dies gewöhnlich der Fall ist, gering ist im Verhältniss zu ω^2, so ergiebt die Entwickelung von (42) und (43) in erster Annäherung:

$$\Delta\sigma_\infty^2 = -\sigma_\infty^2 \frac{\lambda}{\omega^2+\lambda} = -\sigma_\infty^2 \frac{\lambda}{c} \tag{42_a}$$

$$\Delta k_1 = \Delta k_2 = +\tfrac{1}{2}\sigma_\infty^2 \frac{\lambda}{\omega^2-\sigma_\infty^2} \tag{43_a}$$

Da ferner hier $\lambda = \frac{1}{2}(x^2+\sigma_\infty^2)$ und x^2 fast immer kleiner als die Zahl Eins ist, so kann neben σ_∞^2 auch λ neben c in $\omega^2 = c-\lambda$ vernachlässigt werden und bei Einsetzung von $c = w : L$ wird aus (42_a) und (43_a):

$$\Delta\sigma_\infty^2 = -\tfrac{1}{2}\frac{L}{w}\sigma_\infty^2(x^2+\sigma_\infty^2) \tag{42_b}$$

$$\Delta k = +\tfrac{1}{4}\frac{L}{w}\sigma_\infty^2(x^2+\sigma_\infty^2) \tag{43_b}$$

Formel (42_a) oder (42_b) giebt also die Correction, die man dem nach Formel (14) berechneten Wethe von σ_∞^2 hinzufügen muss, um mit Berücksichtigung der Selbstinduction, denjenigen Werth von σ^2, vergl. (4), genauer zu bestimmen, bei welchen die Schwingung sich in eine aperiodische Bewegung verwandelt,

§ 8. *Der Coëfficient der Selbstinduction für einen einfachen Kreisleiter und für eine Rolle von quadratischem Querschnitt. Ergänzung der numerischen Beispiele des § 4.*

a) Der mittlere Radius der vom Kreisleiter umschlossenen Fläche sei R, der Radius seines Querschnittes sei a, dann ist sein Coëfficient der Selbstinduction:*

* J. C. MAXWELL, Treatise etc., Bd. II, p. 311, 1873.

Digitized by Google

$$L=2\pi R\,.\,2\left\{lg_n\left(\frac{8R}{a}\right)-\frac{7}{4}\right\} \tag{44}$$

β) Bildet der Leiter eine kreisformige Rolle von quadratischem Querschnitt und ist R der mittlere Radius, n die Anzahl der Windungen, $2b$ die Entfernung der nächsten Windungen von einander, so dass die Seite des Querschnittes $2b\sqrt{n}$ ist, während der Querschnitt der einzelnen Windungen den Radius a besitzt, so ist der Coëfficient der Selbstinduction dieser Rolle: *

$$\left.\begin{aligned} &L=L_1+L_2+L_3;\\ &L_1=n^2 2\pi R\left\{lg_n\left(\frac{8R}{2b\sqrt{n}}\right)-\tfrac{1}{3}lg_n 2-\tfrac{1}{8}\pi+\frac{1}{12}\right\},\\ &L_2=n^2 4\pi R\,\frac{1}{96}\cdot\frac{4nb^2}{R^2}\left\{4lg_n\left(\frac{8R}{2b\sqrt{n}}\right)-1{\cdot}6lg_n 2-0{\cdot}8\pi+7.1333\right\}\\ &L_3=n^1 4\pi R\left\{lg_n\left(\frac{b}{a}\right)+0{\cdot}11835\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Der Leitungswiderstand ist hier:

$$w=n^1 2\pi R\,\frac{W}{a^2\pi}\,. \tag{45$_a$}$$

γ) Damit nun L nicht sehr klein ausfalle, soll folgende Wahl getroffen werden:

$$n=100;\qquad a=0{\cdot}004R;\qquad b=0{\cdot}005R \tag{46}$$

Benützt man den in § 3 für *Kupfer* gefundenen Wert von W, so erhält man:

$$w=n^1\,.\,4\pi R\,.\,176{\cdot}04\,\frac{10^5}{R^2}\cdot\frac{C^2}{S} \tag{45$_{aa}$}$$

Mit diesen Werten findet man aus den Formeln (45):

$$\left.\begin{aligned} L_1&=n^1\,.\,4\pi R\,.\,318{\cdot}71\\ L_2&=n^1\,.\,4\pi R\,.\,0{\cdot}2210\\ L_3&=n^1\,.\,4\pi R\,.\,0{\cdot}3414 \end{aligned}\right\};\qquad L=n^1\,.\,4\pi R\,.\,319{\cdot}27 \tag{45$_{bb}$}$$

* B. WEINSTEIN's Formel, WIEDEMANN's Annalen, Bd. XXI, p. 351, 1884, vereinfacht für einen quadratischen Querschnitt.

Digitized by Google

Ferner aus (45_{aa}) und (45_{bb}):

$$c = \frac{w}{L} = 0{\cdot}5512\,\frac{10^5}{R^2}\cdot\frac{1}{S} \qquad (47)$$

Diese Werte sollen den Rechnungen zur Grundlage dienen, mittels welcher der Einfluss der Selbstinduction in den Beispielen des § 4 zu bestimmen ist.

a) Zur Schwingungsdauer von 1000 *S*, p. 9, wählen wir den mittleren Radius der Rolle $R = 20\,C$; die übrigen Daten seien dieselben wie im Beispiele *a* des § 4, mittels dieser findet man aus den Formeln (35), (35_a), (36):

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= T + \Delta T = T\,(1 - 0{\cdot}00000000451)\\ \Lambda_1 &= \Lambda + \Delta\Lambda = \Lambda\,(1 + 0{\cdot}00000000432)\\ c &= w : L = 138\ S^{-1} \end{aligned}\right\} \qquad (48)$$

ba) Zum Beispiele *ba)* des § 4. wähle man $R = 2C$; die übrigen Daten bleiben. Aus (35), (35_a), (36) wird:

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= T + \Delta T = T\,(1 - 0{\cdot}000000451)\\ \Lambda_1 &= \Lambda + \Delta\Lambda = \Lambda\,(1 + 0{\cdot}000000513)\\ c &= w : L = 13800\ S^{-1} \end{aligned}\right\} \qquad (49_a)$$

bb) Zum Beispiele *bb)* des § 4, sei wieder $R = 2C$, die anderen Daten bleiben; man findet:

$$\left.\begin{aligned} T_1 &= T + \Delta T = T\,(1 - 0{\cdot}00000821)\\ \Lambda_1 &= \Lambda + \Delta\Lambda = \Lambda\,(1 + 0{\cdot}00000541)\\ c &= w : L = 13800\ S^{-1} \end{aligned}\right\} \qquad (49_b)$$

c) Zum Beispiele *c)* des § 4, wähle man wieder $R = 2C$, daher sind c und alle sonstigen Anfangs-Daten dieselben, wie in den vorhergehenden zwei Beispielen; doch soll hier der Einfluss der Selbstinduction auf denjenigen Wert von σ^2 bestimmt werden, für welchen die Schwingung in eine aperiodische Bewegung gedämpft wird.

Da man hier nach (9_a) und (20) hat: $2\lambda = \varkappa^2 + \sigma_\infty^2 = 0{\cdot}62864\,S^{-1}$; $\sigma_\infty^2 = 0{\cdot}60864\ S^{-1}$ und da diese Werte gegen den von c, nämlich $13800\,.\,S^{-1}$ sehr klein sind, so kann man die Formeln (42_a) und (43_a) anwenden.

Digitized by Google

Man findet daraus, und aus (15_a), in welch' letzterer Formel noch $\psi = \frac{1}{2}\pi$ zu setzen ist:

$$\sigma_\infty^2 + \Delta\sigma_\infty^2 = \sigma_\infty^2 \,(1 - 0{\cdot}00002277)\,;$$

ferner gilt, p. 11:

$$\frac{\sigma^2}{\mathfrak{H}^2} = \frac{\sigma_\infty^2}{\mathfrak{H}_\infty^2} = \frac{\sigma_\infty^2 + \Delta\sigma_\infty^2}{\mathfrak{H}_\infty^2 + \Delta\mathfrak{H}_\infty^2} = 0{\cdot}314.10^{-4}\,\frac{SC}{G}\,,$$

woraus:

$$\mathfrak{H}_\infty + \Delta\mathfrak{H}_\infty = \mathfrak{H}_\infty\,(1 - 0{\cdot}00001138) \qquad (50)$$

Man bemerkt aus diesen Werten, dass der Einfluss der Selbstinduction in den betrachteten Beispielen practisch gleich Null gesetzt werden kann.

Schlussbemerkungen.

Die gegebenen einfachen theoretischen Entwickelungen, insbesondere aber die gerechneten Beispiele, erweisen zur Genüge, dass die ausserordentlich geringen Aenderungen der Dauer und der Dämpfung der Schwingungen, die durch die Induction im erdmagnetischen Raume hervorgerufen werden, derzeit durchaus nicht dazu geeignet erscheinen, um aus ihnen auf die Grösse der inducirenden Kraft, oder, wenn diese bekannt ist, auf den Widerstand des schwingenden Leiters zu schliessen.

Finden aber die Schwingungen im intensiven magnetischen Raume statt, so wird die durch die Induction erzeugte Aenderung der Schwingungsdauer, besonders aber der Dämpfung so bedeutend, dass sie auch der gewöhnlichsten Beobachtung nicht entgehen können; beobachtet man daher diese Grössen im unmagnetischen und dann im magnetischen Raume, also T_0, Λ_0 und T, Λ, oder von den letzteren zwei Grössen nur eine, so kann man mittels der Formeln (12_a) und (13) die magnetische Intensität $\mathfrak{H}$ oder, wenn diese bekannt ist, den Widerstand w des Leiters bestimmen.

Anmerkung.

Besteht der schwingende Apparat aus einem um die Schwingungsaxe symmetrischen Leitersystem (etwa aus einer Rotationsfläche auf welcher ein System linearer Leiter in Meridianform liegt, oder die von einer symmetrischen Metallschicht bedeckt wird, oder

Digitized by Google

aus einem vollen symmetrischen Leiter) so hängt die Intensität des inducirten Stromes (abgesehen von der Selbstinduction) nur von der Geschwindigkeit, nicht aber von der Lage des Leiters ab.

Ist ferner die Suspension eine unifilare, dann ist das Torsionsmoment auch bei grossem φ diesem direct proportional.

In solchen Fällen gilt Gleichung (5) und die aus ihr gefolgerten Schlüsse für Schwingungen mit endlicher Amplitude, selbst wenn diese 360° übersteigt.

Digitized by Google

2.

WLADIMIR MICHELSON'S SPEKTRALTHEORIE.

Von Dr. RUDOLF v. KÖVESLIGETHY,

ASSISTENT AM PHYSIKALISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 12. December 1887 vom c. M. *I. Fröhlich.*

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesitö« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VI. pp. 104—116.

Das Bestreben der mathematischen Verfolgung spektralanalytischer Erscheinungen hat neuerdings in einer interessanten Arbeit WLAD. MICHELSON'S,* welche sich mit der Theorie der kontinuirlichen Spektra beschäftigt, Ausdruck gefunden. Da auf diesem Gebiete bereits zwei von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehende Abhandlungen vorliegen, dürfte die Erläuterung der neueren Theorie und die Vergleichung der beiden wohl von etwas allgemeinerem Interesse sein.

Auf reine Ergebnisse der Beobachtung kann sich leider die Besprechung einer Spektraltheorie nicht stützen, da abgesehen von der nicht zu umgehenden Ungenauigkeit photometrischer Messungen diese stets das subjektive, die Theorie dagegen das objektive Spektrum liefert, welche unter sich direkt gar nicht verbunden werden können. Die Schwierigkeit einer mathematischen Theorie mit Umgehung jeder Hypothese ist somit klar, und es scheint angezeigt die Sätze aufzuzählen, auf welche sich dieselbe zu stützen hat.

Die rein empirischen Sätze sind:

1. Die Intensität des kontinuirlichen Spektrums ist eine stetige Funktion der Wellenlänge und der Temperatur, die weder für die eine noch andere Variable auffällige Maxima oder Minima aufweist.

---

* Journal de la Société Physico-Chimique Russe. XIX. Nr. 4. p. 79. 1887.

Digitized by Google

2. Bei wachsender Temperatur wächst auch die Intensität; je kleiner eine Wellenlänge, ein desto höherer Temperaturgrad ist erforderlich, um einen vorgeschriebenen Wert der Intensität zu erlangen.

3. Alle Körper fangen bei nahezu derselben Temperatur an Wellen gegebener Längen zu emittiren — dergestalt, dass sich zuerst die intensivsten Wellen entwickeln, worauf das Spektrum sich rascher gegen die brechbarere als gegen die weniger brechbare Seite ausdehnt.

Umgekehrt: Alle Körper besitzen nahezu gleiche Temperatur, wenn die Grenzwellenlängen ihrer Spektra dieselben sind.

Die axiomatischen und theoretischen Sätze lauten:

4. Die Intensität der Spektralgrenzen $\lambda = o$ und $\lambda = \infty$ ist unendlich klein.

5. Die Emission des absolut schwarzen Körpers steht im verkehrten Verhältnisse mit dem Quadrate der Lichtgeschwindigkeit des Mediums. Hieraus folgt, dass in der Spektralgleichung der Einfluss der Temperatur und der Stoffbeschaffenheit nicht ausschliesslich vereint vorkommen kann, dass vielmehr wenigstens zwei getrennte Parameter vorkommen müssen.

Bezüglich der Geschichte des Problems wäre Zöllner und Becquerel zu nennen, welche beide für die Emission in Wellenlänge und Temperatur ein Exponentialgesetz annehmen, das innerhalb der Grenzen des Versuchs mit Nutzen Anwendung finden kann. Da jedoch das erstere für $\lambda = \infty$, das zweite für $\lambda = o$ unendlich grosse Werte der Intensität liefert, so können beide übergangen werden.

Wer je die Intensitätskurve eines Spektrums gezeichnet hat, wird sich des Gedankens nicht entschlagen können, dass dieselbe analog der Wahrscheinlichkeits-, speciell der Maxwell'schen Kurve verläuft. Meine ersten Versuche auf dem Gebiete der Spektralanalyse, zum Beispiel auch die Erklärung der Absorption gasförmiger Körper* fusst auf dieser Hypothese, und denselben Standpunkt nimmt auch Herr Michelson ein, der jedenfalls Alles erreicht hat, was sich mit dieser Annahme erreichen lässt.

* Astr. Nachr. 2585. p. 302.

Digitized by Google

Um zu dieser Kurve zu gelangen, ersetzt MICHELSON die schwingende Bewegung der Körperteilchen durch fortschreitende Bewegung, indem er um die Gleichgewichtslage derselben mit dem sehr kleinen Radius ρ elastische Kugelflächen beschreibt, innerhalb deren die progressive und durch Reflexionen gebrochene Bahnlinie sich befindet. War die Verteilung der Teilchen ursprünglich eine nahe gleichförmige, so lassen sich die Elemente der Bewegung errechnen. Es findet sich zunächst, dass die wahrscheinlichste Bahnlinie, auf welcher die Bewegung mithin auch mit grösster Intensität vor sich geht, nahe dem Mittelpunkte der Hohlkugel vorbeiführt. Höchst wahrscheinlich sind es nun gerade diese Bewegungen, welche in das Spektrum eintreten, insoferne bei jeder Reflexion eine Aetherwelle von regelmässiger Periode ausgelöst wird. Ist nun v die Geschwindigkeit und τ die Periode, so erhält man:

$$\tau = \frac{4\rho}{v}$$

In einem Punktsysteme, in welchem die Teilchen auf einander mit Kräften wirken, denen ein Potential zukommt, ist nun nach MAXWELL die Zahl der mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v+dv$ begabten Teilchen:

$$\nu_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} (\varkappa m)^{\frac{3}{2}} e^{-\varkappa m v^2} v^2 dv,$$

wenn N die Zahl sämmtlicher Teilchen, m die Masse des einzelnen und $\varkappa$ eine Konstante bedeutet, welche durch

$$\varkappa = \frac{3}{2mv_0^2}$$

gegeben ist, mit v_0 nun die mittlere Geschwindigkeit bezeichnend. Setzt man nun den Wert von v ein, so kommt als Zahl ν_τ der Teilchen mit Perioden zwischen τ und $\tau + d\tau$:

$$\nu_\tau = \frac{256N}{\sqrt{\pi}} \rho^3 (\varkappa m)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{16\varkappa m \rho^2}{\tau^2}} \cdot \tau^{-4} d\tau$$

Wegen der Superposition der Schwingungen darf angenommen werden, dass die Intensität der Resultirenden der Periode τ proportional ist:

Digitized by Google

1. Der Anzahl der Teilchen mit derselben Periode,

2. Irgend einer Funktion der lebendigen Kraft derselben. Da in dem Ausdrucke für $v = \frac{4\varrho}{\tau}$ der Faktor $\frac{1}{\tau}$ für alle hier in Betracht kommenden Schwingungen sehr gross ist, können wir die Funktion auf eine Potenz der Grösse $\frac{1}{\tau^2}$ (welche der lebendigen Kraft proportional ist) reduziren.

3. Irgend einer Funktion der Temperatur. Dieselbe trägt der durch das Zusammenwirken der übrigen Schwingungen hervorgebrachten Verstärkungen und Schwächungen der primitiven Welle, sowie der im Innern des Körpers stattfindenden Absorption Rechnung. Diese Funktion möge mit $f(\theta)$ bezeichnet werden, wenn θ die absolute Temperatur bedeutet.

Sind nun A und p positive Konstanten, so ist nach dem Gesagten die Intensität der Wellen von der Periode τ:

$$I = A v_\tau \tau^{-2p} f(\theta);$$

und nimmt man an, dass die absolute Temperatur der mittleren lebendigen Kraft der Teilchen proportional, mithin

$$\varkappa = \frac{M}{\theta}$$

ist, wo M eine neue Konstante bedeutet, so kann man nach Einführung von Wellenlängen, mit V die Lichtgeschwindigkeit bezeichnend, und die neuen Konstanten:

$$B = \frac{256}{\sqrt{\pi}} AN(Mm)^{\frac{1}{2}} \rho^3 V^{2p+3}; \quad c = 16 Mm \rho^2 V^2$$

einführend, die MAXWELL'sche Formel nun in folgender Form schreiben:

$$I d\lambda = B\theta^{-\frac{1}{2}} f(\theta) e^{-\frac{c}{\vartheta \lambda^2}} \lambda^{-(2p+4)} d\lambda$$

und dieses ist das Gesetz, welchem die Energieverteilung des kontinuirlichen Spektrums fester Körper zustrebt.

Obgleich p und $f(\theta)$ unbekannt sind, lassen sich doch einige wichtige Folgerungen abstrahiren. Erstlich enthält das Gesetz alle bisher aufgestellten Strahlungsausdrücke in sich. Die Intensität wird

Digitized by Google

sammt ihrem ersten Differentialquotienten für $\lambda = o$ und $\lambda = \infty$ gleich Null und besitzt im Punkte

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{\theta}} \sqrt{\frac{c}{p+2}}$$

ein Maximum. Welches auch immer, so sagt MAXWELL, das Strahlungsgesetz sein möge, die Wellenlänge des Intensitätsmaximums ist der Quadratwurzel der absoluten Temperatur invert proportional. Einige Messungen LANGLEY's ergeben so:

$\theta = 451°$	$\lambda_0 = 4{\cdot}90\ mm \,.\, 10^{-4}$	$\theta\lambda_0^2 = 10828$
603	4·05	9891
798	3·63	10515
1088	3·27	11634

Wäre c und p von der stofflichen Beschaffenheit der Körper unabhängig, so könnte die Konstante zu rund 10,000 angenommen werden. Hieran knüpft dann MICHELSON einige Erwägungen über optische Temperaturbestimmungen.

Integrirt man den Intensitätsausdruck über das ganze Spektrum von $\lambda = o$ bis $\lambda = \infty$, so erhält man mit E die Totalintensität bezeichnend:

$$E = \int_0^\infty I d\lambda = \tfrac{1}{2} B e^{-(p+\frac{3}{2})} \Gamma(p+\tfrac{3}{2}) \,.\, f(\theta) \,.\, \theta^p,$$

und da die Maximalintensität für λ_0 gleich

$$I_0 = B \left(\frac{p+2}{ec} \right)^{p+2} f(\theta) \,.\, \theta^{p+\frac{1}{2}} *$$

wird, resultirt die einfache Beziehung:

$$\frac{I_0 \lambda_0}{E} = \frac{2 e^{-(p+\frac{1}{2})} e^{\frac{1}{2}}}{\Gamma(p+\frac{3}{2})} (p+2)^{p+\frac{1}{2}} = \text{Const.}$$

Das aus den Koordinaten des Kulminationspunktes der Intensitätskurve gebildete Parallelogramm ist dem Areale der Kurve proportional. Der Proportionalitätsfaktor hängt nur von p ab, und da

* Die beiden Gleichungen sind in dem mir zugänglichen Auszuge von D'Almeida's Journal de Physique falsch angeschrieben.

Digitized by Google

dieses die Art der Einwirkung der Massenteilchen auf den Aether charakterisirt, dürfte er für alle Körper derselbe sein. Aus LANGLEY's Beobachtungen ergiebt sich wieder die kleine Tabelle:

$\Theta = 451°$	$\lambda_0 = 4{\cdot}90\ mm\ 10^{-4}$	$I_0 = 5{\cdot}2$	$E = 182$	$\frac{I_0\lambda_0}{E} = 0{\cdot}140$
603	4·05	21·5	532	163
798	3·63	39·7	1074	134
1088	3·27	64·9	1730	123

Bei der Unsicherheit der Beobachtung und der daraus graphisch abgeleiteten Werte ist die Uebereinstimmung der letzten Zahlenreihe eine befriedigende.

MICHELSON zeichnet endlich einige Kurven, an welche sich folgende Betrachtungen knüpfen lassen: Mit wachsender Temperatur wächst die Intensität jedes Strahles, doch auf sehr verschiedene Weise; es scheint, dass die brechbareren Wellen rascher anwachsen, und daraus folgt, dass sich das Maximum der Intensität bei wachsender Temperatur gegen Violet verschiebt. Weder das prismatische noch das normale Spektrum ist symmetrisch: der grössere Teil des Areals liegt auf der Seite der weniger brechbaren Wellen.

MICHELSON konstruirt endlich auch die Kurve des Sonnenspektrums, und vergleicht sie mit den Daten der Beobachtung. Die Uebereinstimmung befriedigt ihn wenig, und er sucht daher den Grund der Abweichung in den die Sonne umgebenden kühleren Regionen, welche einen Teil der längeren Wellen verkürzen könnten. Ich hebe hier hervor, dass die beobachtete Intensität von $\lambda = 0{\cdot}92$ bis $\lambda = \infty$ *grösser* ist, als die theoretisch errechnete.

Unbedingt muss zugegeben werden, dass insoferne es nur auf qualitative Unterschiede ankommt, die von mir entwickelte Theorie des Spektrums vor der Michelson'schen nur die grössere Einfachheit voraus hat. Die Grundgleichung lautet unter Beibehaltung der Bezeichnungen:

$$I = \frac{4}{\pi} E\lambda_0 \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 + \lambda_0^2)^2}$$

wo λ_0 als Wellenlänge des Intensitätsmaximums eine Funktion der Temperatur bedeutet. Die Maximalintensität ist gegeben durch:

Digitized by Google

$$I_0 = \frac{E}{\pi \lambda_0}$$

und ergiebt also dasselbe Gesetz, wie die Michelson'sche Theorie. Der Proportionalitätsfaktor $\frac{1}{\pi}$ zwischen Kurvenfläche und dem Parallelogramm der Koordinaten des Kulminationspunktes erweist sich hier als absolut konstant. Da sich weiter λ_0 mit wachsender Temperatur verkleinert, so zeigt die vorhergehende Gleichung auch, dass die Maximalintensität bei Aenderungen der Temperatur rascher anwächst als die Totalintensität. Auch hier rückt bei Temperaturzunahme die Wellenlänge des Maximums gegen Violet, und die Intensität verschwindet zugleich mit ihrem ersten Differentialquotienten für $\lambda = o$ und $\lambda = \infty$, so zwar, dass der Ast der kürzeren Wellen wie dort, der steilere bleibt. λ_0 kann ich allgemein als Funktion der Temperatur nur für ideale Gase angeben; dagegen besteht hier die Gleichung:

$$\frac{\lambda_0^3 \theta^4}{E} = D,$$

wo D eine absolute Konstante bedeutet.

Eine engbegrenzte Reihe von Beobachtungen beweist meines Erachtens nirgends weniger, als in der Spektralanalyse: betrachten wir nur die Darstellung der Zöllner'schen und Becquerel'schen Daten durch eine principiell falsche Formel; eine bessere Uebereinstimmung darf gar nicht erhofft werden. Wir werden die Moutonschen Beobachtungen benützen, welche, soweit meine Kenntnisse reichen, die ausgedehntesten und genauesten sind. Insofern hier von konstanter Temperatur die Rede ist, schreibe ich MICHELSON's Gleichung in der Form:

$$I = P \lambda^{-q} e^{-\frac{a}{\lambda^2}}$$

und nehme an, dass die Gleichung mit dem CLAUSIUS'schen Gesetze (wovon später) stimme, wonach sich $q = 2$ ergibt. Dann ist $a = \lambda_0^2$ und für glühendes Platin der angezogenen Beobachtungsreihe $\lambda_0 = 1{\cdot}53$. Die Ergebnisse dieser Formel sind in der nachfolgenden Tabelle mit I_1 bezeichnet.

MICHELSON selbst specialisirt auf etwas andere Weise, indem

Digitized by Google

er annimmt, dass das STEFAN'sche Stralungsgesetz in seinem Ausdrucke E der Totalintensität Ausdruck findet. Es ist dann $f(\theta)=\theta^r$ und $p+r=4$, worauf noch $p=1$ gesetzt wird. Die Ergebnisse dieser Formel sind unter I_2 verzeichnet. Endlich bedeuten I_3 die Resultate meiner Formel. Die Intensitätsmaxima sind stets der Einheit gleich gesetzt. Von den Reihen $I_1 s$ und $I_3 s$ soll später gesprochen werden.

Reduktion der MOUTON'SCHEN Beobachtungen am Spektrum des glühenden Platins:

λ	Beob. Intens.	I_1	I_2	I_3	$I_1 . s$	$I_3 . s$	
0·431	0·030	0·000	0·000	0·272	0·000	0·045	
0·486	0·050	0·001	0·000	0·333	0·000	0·074	
0·526	0·072	0·005	0·000	0·378	0·000	0·098	
0·589	0·125	0·022	0·001	0·450	0·007	0·140	fehlerquadrate:
0·655	0·201	0·063	0·003	0·524	0·023	0·190	in $I_1 s$: $\Sigma\varepsilon^2 = 0{\cdot}1627$
0·760	0·314	0·191	0·007	0·635	0·089	0·295	in $I_3 s$: $\Sigma\varepsilon^2 = 0{\cdot}0068$
0·900	0·471	0·436	0·083	0·764	0·250	0·438	
1·150	0·739	0·820	0·550	0·923	0·650	0·733	
1·305	0·896	0·945	0·844	0·975	0·881	0·908	
1·400	0·962	0·983	0·950	0·992	0·963	0·971	
1·500	0·997	1·000	0·999	1·000	0·999	1·000	
1·530	1·000	1·000	1·000	1·000	0·999	0·999	
1·610	0·975	0·995	0·986	0·997	0·979	0·980	
1·750	0·849	0·968	0·907	0·982	0·874	0·887	
1·850	0·751	0·938	0·825	0·965	0·763	0·784	
1·980	0·607	0·893	0·713	0·936	0·599	0·628	
2·140	0·408	0·834	0·579	0·895	0·396	0·425	

Es ist natürlich, dass an und für sich weder die eine noch die andere Theorie Werte liefern kann, welche die beobachteten deckten, da sie nicht in Erwägung zieht, dass das Spektrum durch reflektirende und absorbirende Medien beobachtet wird. Aber gerade deshalb ist es unbedingt nötig, dass der theoretische Wert ausnahmslos grösser sei, als der beobachtete. Die MICHELSON'che Kurve I_1 entspricht in einem vollen Viertel ihrer Ausdehnung dieser Bedingung nicht, und I_2 ist ganz zu verwerfen. Eine niedrigere Potenz als λ^{-2} kann aber nicht gewählt werden, wenn die Uebereinstimmung mit dem CLAUSIUS'schen Gesetze wenigstens formell gewahrt bleiben soll. Endlich wird aber schon in diesem Falle p negativ, da

Digitized by Google

es doch der Bedeutung nach entschieden positiv sein sollte. Doch sehen wir einstweilen hievon ab, und trachten die errechneten Werte mit den beobachteten vergleichbar zu machen, indem wir sie auf subjektive Intensitäten reduziren. Diese Reduktion, bei welcher einstweilen stets einige Willkür mit unterlaufen wird, möchte ich etwas näher besprechen, damit es nicht scheine, als hätte ich zu Gunsten meiner Theorie hingearbeitet.

Die subjektive Intensität geht aus der objektiven hervor, wenn wir diese mit einem Bruche multipliciren, der im Allgemeinen eine Funktion der Wellenlänge sein wird. Ueber seine Bestimmung wissen wir wenig: mit Sicherheit nur soviel, dass er für die Grenzen des subjektiven Spektrums (λ_1 und λ_2) verschwindet, und dass er ein von dem Spektrum unabhängiges Maximum bei der Wellenlänge λ_0 aufweist. Es ist weiter wahrscheinlich, betrachtet man die Messungen von König und Dieterici* oder die zahlreichen subjektiven Intensitätskurven verschiedener Spektra — dass auch der erste Differentialquotient dieses Faktors nach λ verschwindet. Wüsste man die Ordnung dieses Verschwindens, so könnte der Ausdruck des Faktors hergestellt werden — so aber sind wir auf reine Versuche beschränkt. Ich suchte mich der Form des Fechner'schen psychophysischen Gesetzes zu nähern, nahm also die einfachste auf Logarithmen führende Differentialgleichung an, und erhielt, den Faktor mit s bezeichnend:

$$a\left(\frac{1}{s}-1\right)=\frac{\lambda_1-\lambda}{\lambda_2-\lambda_1}\,\text{lognat}\,\frac{\lambda-\lambda_1}{\lambda_0-\lambda_1}-\frac{\lambda_2-\lambda_0}{\lambda_2-\lambda_1}\,\text{lognat}\,\frac{\lambda_2-\lambda}{\lambda_2-\lambda_0}$$

wenn a eine Konstante bedeutet. Für die Richtigkeit der Gleichung sprechen diejenigen Messungen, welche zur Beurteilung der Farbenempfindlichkeit des Auges angestellt sind** (ausdrückbar durch $\frac{ds}{d\lambda}$), sowie die Beobachtungen, welche ich anstellte, um die subjektiv von mir gemessenen Intensitäten auf kalorisches Maass zu reduziren.

In der Gleichung steckt jedenfalls gar nichts, was auch nur entfernt an meine Grundgleichung oder Theorie erinnerte, Hinnei-

* Verh. d. phys. Ges. zu Berlin, 1884. 3. pag. 8.

** l. c.

Digitized by Google

gung zum eigenen Vorteil ist ausgeschlossen. λ_1 und λ_2 ergeben sich unmittelbar aus MOUTON's Kurve zu resp. 0·39 und 2·35, und so braucht nur λ_0 und a aus den Beobachtungen berechnet zu werden, indem man diese mit den Gleichungen für I und s kombinirt. Da nun aber λ_0 für das MOUTON'sche Instrument zufällig sehr nahe mit dem Intensitätsmaximum (das früher mit λ_0 bezeichnet war) zusammenfällt, und sich s um sein Maximum herum wenig ändert, so nehme ich den Wert $\lambda_0 = 1{\cdot}512$, der sich aus einer Berechnung von s und I_3 ergibt. Für a erhält man 0·30544. Behält man λ_0 bei und rechnet a nun mit s und der MICHELSON'schen Gleichung I_1 — von I_2 wollen wir ganz absehen — so erhält man als Korrektion von $a : \Delta \lg a = +0{\cdot}0005$, was nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht. Natürlich sind aber hiebei nur jene Werte von I_1 aufgenommen, welche grösser sind, als die entsprechenden subjektiven, da ja der entgegengesetzte Fall principiell unmöglich ist. Die Rechnung zeigt auch, dass der Wert $\lambda_0 = 1{\cdot}512$ beibehalten werden kann, denn die Substitution des ursprünglichen a ergibt als Abweichungssumme in den I_1 : 0·0047. Da nun ein merkliches $\Delta\lambda_0$ nur einseitige Abweichungen ergibt, diese aber klein, und ihre Summe nahe Null ist, kann auch $\Delta\lambda_0$ nicht merklich sein. Mit diesen Werten ergaben sich die Kurven $I_1 s$ und $I_3 s$.

Die MICHELSON'sche Gleichung lässt, wie die Tabelle zeigt, im Verlaufe des Spektrums eine 24mal grössere Fehlerquadratsumme, doch ist die Darstellung des Spektrums in der Nähe des Intensitätsmaximums entschieden eine schönere als bei meiner Gleichung.

Das bislang Vorgebrachte kann man nun zusammenfassend so aussprechen:

Die MICHELSON'sche Spektralgleichung gibt die Beobachtungen in der Umgebung des Maximums der Intensität mit sehr grosser Genauigkeit wieder, wird aber gegen die Grenzen des Spektrums hin unbrauchbar, da sie in von der Temperatur abhängigem Maasse (hier bei den kurzen, in MICHELSON's Beispiel bei den langen Wellen) die Intensitäten selbst dem Sinne nach falsch darstellt. Es scheint, dass das STEFAN'sche Strahlungsgesetz darin nur formell mitinbegriffen ist, denn die wirkliche Einführung desselben führt zu ganz unmöglichen Werten.

Digitized by Google

Geht man nun auf den theoretischen Teil der Gleichung für I ein, so ist klar, dass es dem CLAUSIUS'schen Gesetze nicht genügen kann, erstens, weil es nur die Schwingungsperiode statt der Wellenlänge enthält, zweitens, weil sie eine gemischte exponentielle Funktion ist. Der erste Einwurf könnte behoben werden, wenn sich nachweisen liesse, dass c und B die Lichtgeschwindigkeit in geeigneter Form auch implicite enthalten, was zum Mindesten für B nicht wahrscheinlich ist. Aber auch dann noch müsste $2p+4=2$ sein, was mit der Forderung eines positiven p unverträglich wird. In unserer Zahlenreihe I_1 ist $p<o$, diese hat also jedenfalls nicht die ihr von MICHELSON beigelegte Bedeutung, denn ein negatives p ist der Ausdruck einer mit zunehmender Temperatur abnehmenden lebendigen Kraft der Bewegung der Körperteilchen, was nicht zugegeben werden kann. Wir können also das specielle Gesetz I_1 nur als Interpolationsformel auffassen.

Der zweite Fehler der Gleichung ist, dass sie die Temperatur und die Konstanten der stofflichen Beschaffenheit vereint enthält. Wendet man also die Gleichung für ein zweites Medium an, (was jedoch nur dann zu einer Aenderung der Emission führt, wenn die Gleichung Wellenlängen, nicht aber blos Perioden enthält) so kann man mit Hilfe des ersten nach den Körpereigenschaften genommenen Differentialquotienten alle den Stoff charakterisirenden Konstanten auf einmal eliminiren, so dass eine reine Gleichung zwischen λ und n dem Brechungsindex entsteht, was ungereimt ist.

Drückt man endlich durch die MICHELSON'sche Gleichung die Absorption eines Stoffes aus, so findet man die Gleichung:

$$a=Ce^{\frac{\gamma-c}{\vartheta\lambda^2}}$$

wo sich γ auf den absolut schwarzen Körper bezieht. Da sich die Konstante C nahezu $=1$ ergibt, so muss, da die Intensität eines schwarzen Körpers für jede Wellenlänge stets grösser ist als die eines andern gleich temperirten Körpers, $\gamma<c$ sein. Dann variirt aber das Absorptionsvermögen zwischen den Grenzen C und ∞, was unmöglich ist.

Wenn nun auch MICHELSON's Formel den Anforderungen, die man an eine Spektralgleichung zu stellen berechtigt ist, nicht ge-

Digitized by Google

nügt, kann ihr die Wichtigkeit einer in der Nähe des Maximums vortrefflichen Interpolationsformel nicht abgesprochen werden. Ich selbst war in der Absicht, das Spektrum nicht nur durch die Annahme verschiedener Amplituden, sondern auch durch die Hypothese wahrscheinlichster Verteilung von im Mittel gleichen Amplituden zu erklären, lange bemüht, eine ebenfalls auf MAXWELL's Gleichung fussende Spektralformel zu finden, gestehe aber, hierin viel weniger erreicht zu haben, als dies MICHELSON gelungen.

Digitized by Google

3.

DIE TEILUNG DER ROTEN BLUTZELLEN BEI AMPHIBIEN.

Von Dr. LUDWIG TÖRÖK.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 10. Dezember 1888 vom c. M. Dr. *Ludwig* v. *Thanhoffer*.

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII. pp. 77—85.[1]

(Hierzu Tafel II.)

Die Teilung der roten Blutzellen wurde bisher von FLEMMING, PEREMESCHKO, PFITZNER und LÖWIT untersucht. FLEMMING[2] machte auf gewisse Abweichungen von den gewöhnlichen Formen der Kernteilungen aufmerksam, auf die an betreffender Stelle des eingehenderen reflektirt werden soll; PEREMESCHKO's[3] Untersuchungen beschränken sich zum grössten Teil auf die Auffindung der gewöhnlichen mitotischen Figuren auch bei der Teilung der Blutzellen, doch sind auch aus seiner Publikation einige Verschiedenheiten ersichtlich; PFITZNER[4] bemerkt in seinem Artikel «Beobachtungen über weiteres Vorkommen der Karyokinese», dass ihm gewisse Eigentümlichkeiten der Teilung roter Blutzellen aufgefallen seien, hat aber eine darauf bezügliche Arbeit bisher noch nicht publicirt: LÖWIT[5] beschäftigte sich weniger mit der morphologischen Seite dieser Frage, als mit der Entstehung der roten Blutzellen aus den von ihm beschriebenen Erythroblasten. Die Frage der Entstehung der roten Blutzellen aus Erythroblasten wurde bei dieser

[1] Diese Arbait erschien auch im Archiv. f. mikr. Anatomie, Band XXXII, p. 603—613.

[2] Arch. f. mikr. Anatomie. Bd. XVI. und Zellsubstanz, Kern und Zellteilung, p. 262.

[3] Centralblatt f. d. med. Wiss. XVII. 1879 und Biolog. Centralblatt 1881.

[4] Arch. f. mikr. Anatomie. Bd. XX. 1881.

[5] Sitzungsberichte der Wiener Akademie 1883, 88. Abth, 3 und 1885. 92. Abth. 3.

Digitized by Google

meiner der Morphologie der Teilung derselben gewidmeten Arbeit nicht berücksichtigt.

Als Untersuchungsobject diente mir das Blut und die Milz der Larve von Salamandra maculata. Ich entnahm einerseits Blutproben aus dem strömenden Blute, anderseits untersuchte ich auch die roten Blutzellen in situ, in den Gefässen der Kiemenblättchen. Das Hämoglobin der unveränderten roten Blutzellen verdeckt aber vollständig ihren Kern; die Teilungsvorgänge sind also an unveränderten oder in indifferenten Flüssigkeiten suspendirten Blutzellen nicht zu studiren. Um nun den Blutzellen ihr Hämoglobin zu entziehen, gleichzeitig die Kernfiguren zu fixiren und dabei die Gerinnung des Blutes durch die Fixationsflüssigkeit zu vermeiden, hat Löwit sich eine Methode ersonnen, die des eingehenderen im Original nachzulesen ist, im wesentlichen in einer Suspension der dem strömenden Blute oder der Milz entnommenen Proben in einer je 1% Pikrinsäure und Kochsalz enthaltenden Lösung, Auswaschen in saurem Alkohol und Färbung mit Hämatoxylin besteht. Diese Methode wurde zum Teile auch von mir benützt. Um aber die bei dem Studium der Kernteilungen so notwendigen Färbungen mit Anilin- oder Azofarbstoffen nicht entbehren zu müssen, ging ich ausserdem nach einer von Flemming* angegebenen Methode vor. Das durch Abtrennen des Kopfes vom Rumpfe der Larve gewonnene Blut wird auf einige Objectträger gebracht, indem man dieselben mit den Schnittflächen berührt. Die so gewonnenen Blutstropfen werden sogleich mit einigen Tropfen der Fixationsflüssigkeit (schwaches Osmiumgemisch ½ % Chromsäure, Pikrinsäure) bedeckt und die Objectträger dann in eine feuchte Kammer gestellt, um die Verdunstung der Flüssigkeit zu verhindern. Beim Zusatz der Flüssigkeit entsteht ein Eiweissniederschlag, der die Blutzellen sozusagen an den Objectträger klebt, die Untersuchung aber nicht weiter stört. Nach 12—24 Stunden wird die Fixationsflüssigkeit vorsichtig abgesaugt und dann einige Tropfen Wasser hinzugesetzt. Nachdem man innerhalb 1—2 Stunden das Wasser 2—3 mal erneuert hat, ist die dem Objectträger leicht anhaftende Schichte

* Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXIX. «Neue Beiträge zur Kenntniss der Zelle.»

Digitized by Google

genügend ausgewaschen. Man bringt nun eine genügende Menge verdünnter Safranin-, oder Gentianaviolettlösung auf das Präparat und stellt es wieder auf 24 Stunden in die feuchte Kammer. Nach Ablauf dieser Zeit Behandlung mit Alk. abs., Nelkenöl, Einschluss in Canadabalsam. Die durch Ausklopfen und Zerzupfen der Milz in der Fixationsflüssigkeit gewonnenen Präparate kleben weniger an dem Objectträger. Sie werden aber dadurch dem Objectträger stärker anhaftend, dass man dieselben nach dem Auswaschen mit Wasser bis auf einen mässigen Feuchtigkeitsgehalt verdunsten lässt und erst dann den Farbstoff hinzu tropft. Die nach dieser Methode gewonnenen Präparate zeigen ganz elegante Bilder. Zur Färbung mit Hämatoxylin ist diese Methode weniger empfehlenswert als die Löwit'sche, da die Menge des sich mit Hämatoxylin färbenden Eiweissniederschlages hier eine viel grössere ist.

Ausser den schon beschriebenen Methoden benützte ich noch zur raschen Darstellung der Mitosen verdünnte Essigsäure, der ich öfters eine Lösung von Methylgrün zusetzte.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind nun folgende:

Der ruhende Kern der roten Blutzelle der Larve von Salamandra maculata, Fig. 2, zeigt ein Gerüst, welches von zumeist ziemlich dicken und sehr eng aneinander liegenden Bälkchen gebildet wird. An die Kernmembran lagern sich hie und da dünne Streifen der chromatischen Substanz, von denen oder auch unmittelbar von der Kernmembran beinahe in regelmässigen Abständen stehende Balken oder Fäden der Mitte des Kerns zustreben, welche mit einander durch ähnliche Chromatingebilde verbunden sind. Die von der Kernperipherie der Kernmitte zustrebenden Bälkchen haben einen ziemlich gewundenen oder geknickten Verlauf und zeigen ebenso wie die sie verbindenden Querbalken stellenweise Verminderung oder Anwachsen ihrer Breite. An 1—2 Stellen des Kerns sieht man gewöhnlich eine stärkere Anhäufung des Chromatins; einen unzweifelhaften Nucleolus konnte ich bei der oben angegebenen Methode — ebenso wenig wie Flemming und Löwit — unterscheiden, doch hat Ranvier* denselben schon vor längerer Zeit durch

* L. Ranvier, Technisches Lehrbuch der Histologie, übers. v. Nicati und Wyss. 1877. p. 184.

Digitized by Google

Behandlung der Blutkörperchen mit Alkohol dargestellt. Die sich der Kernmembran dicht aneinander anlagernden dicken Enden der Chromatinbalken, die Knotenpunkte und Verdickungen des Gerüstes geben dem Kern ein körniges Aussehen, weshalb der Kern der roten Blutzelle auch früher als dicht granulirt beschrieben wurde. An mit Safranin gefärbten Präparaten, in welchen einem Teile der chromatischen Substanz der Farbstoff entzogen wurde (Fig. 1), sieht man ganz deutlich, dass diese Klumpen und Körnchen, aus denen der Kern der roten Blutzellen zu bestehen scheint, eigentlich den Ausläufern, beziehungsweise den Knotenpunkten der das Gerüst bildenden Balken entsprechen. Unter den verschiedenen Beobachtern hat besonders FLEMMING, dessen Beobachtungen die ersten waren, welche sich auf «lebende, in Gefässen zeitweilig zur Ruhe gekommene Blutzellen» bezogen, auf die netzförmige Struktur des ruhenden Kernes derselben hingewiesen.

Die chromatische Substanz ist, wie aus der vorhergehenden Beschreibung und der beigefügten Abbildung (Fig. 2) zu entnehmen ist, in den ruhenden Kernen der roten Blutzellen in relativ grösserer Menge und dichterer Anordnung als in den ruhenden Kernen anderer Zellarten vorhanden. Sie ist auch, was schon FLEMMING mit Wahrscheinlichkeit hervorhebt, noch ausserdem von den Kernen der roten Blutzellen in einem verdichteten Zustand enthalten, worauf ihre intensivere Färbung bei Kernfärbungen, ihre etwas stärkere Resistenz gegen Extractionsmittel der Farbstoffe hinweist. Aus diesen Umständen muss ich annehmen, dass die Menge des Chromatins der ruhenden Kerne der roten Blutzellen zur Bildung der im Vergleiche zu den ruhenden Kernen an Umfang so grossen chromatischen Kernfiguren ausreiche, und erkläre mir diese Zunahme des Umfanges teilweise durch das Auseinanderweichen der chromatischen Fäden und Bälkchen des ruhenden Kerns aus ihrer engen Anordnung, teilweise durch einen Uebergang des Chromatins in einen weniger verdichteten Zustand. Zur Bekräftigung der letzteren Annahme möge der folgende Umstand dienen.

An mit Chrom-, Pikrinsäure oder nach LÖWIT's Vorschrift in der Mischung von Kochsalzlösung und Pikrinsäure fixirten und mit verdünnter Hämatoxylinlösung gefärbten Präparaten sieht man die ruhenden Kerne der Blutzellen oft schon intensiv blau, während

Digitized by Google

die Fäden der Teilungsfiguren hellblau, oder, wie auch FLEMMING fand, grünlich oder manchmal noch ganz ungefärbt erscheinen. Auch in mit Safranin gefärbten, in Chrom-, Pikrinsäure oder in Osmiumgemisch fixirten Blutproben kann man öfters neben intensiv gefärbten ruhenden Kernen Teilungsfiguren erblicken, welche den Farbstoff kaum angenommen, beziehungsweise in Alkohol und Nelkenöl leichter abgegeben haben. Es scheint also als ob die ruhenden Kerne der roten Blutzellen die kernfärbenden Substanzen etwas rascher aufnehmen und schwerer abgeben, als die in Teilung begriffenen, was sich wohl auf den Uebergang des Chromatins in einen weniger dichten Zustand während der Teilung beziehen lässt.

Die Teilungsvorgänge der roten Blutzellen beginnen mit der Bildung des engen Knäuels. Der Kern verliert durch allmähliches Verschwinden der Verbindungen und Verdickungen der Bälkchen immer mehr seine netzförmige Gestalt, einzelne Windungen von «geknicktem» Verlaufe werden bald deutlich sichtbar und indem an den dünneren Stellen der Fäden etwas Chromatin abgelagert wird, die Knoten verschwinden und die dickeren Balken sich verdünnen, bildet sich ein Knäuel von überaus engem Gewinde, der bei mangelhafter Färbung oder Fixirung und bei geringer Vergrösserung freilich körnig erscheint (Fig. 3). Auch hier zeigt sich also die Berechtigung des von FLEMMING zum Wenigsten für Vertebratenzellen aufgestellten Satzes, dass «gleich von Anfang an eine Umordnung des ruhenden Kerngerüstes zu Fäden stattfindet und dass es hier keine Stadien giebt, in welchen die Figur aus Körnern bestände,» wie dies besonders für den Anfang der Teilung der Kerne roter Blutzellen PEREMESCHKO behauptete. Schon während der Umordnung des ruhenden Kernes zum engen Knäuel, aber besonders im Stadium des entwickelten engen Knäuels vergrössert sich der Kern der roten Blutzelle und kann schon in dieser Phase einen erheblichen Teil der Zelle einnehmen.

In dem nun folgenden Stadium des losen Knäuels (Fig. 6) gehen die im Anfange dieser Teilungsphase noch ziemlich gewundenen Fäden bis beinahe an die Randlinie der roten Blutzelle. Die Fäden verlieren immer mehr ihre Windungen und lagern sich immer deutlicher quer zur Längsachse der Blutzelle (Fig. 5). Sie bil-

Digitized by Google

den endlich straffe, ohne Seitenwindungen versehene Bogenlinien, welche hart an der Zellperipherie zum Polfelde ziehen, dort umbiegen und zum Gegenpol zurückkehren. Das Polfeld wird hierbei frei gelassen und von den Kuppen der umliegenden Fäden begrenzt (Fig. 4). Die Fäden sind in diesem Stadium deutlich getrennte Segmente von Schleifenform; ob und wann eine wirkliche Segmentirung vorhergeht, konnte ich hier nicht ermitteln und muss es für ganz möglich halten, dass sie von vornherein bestehen kann.

Indem diese Schleifen sich nun mit ihren Winkeln dem Centrum der Zelle, eigentlich einer centralen Achse zuwenden und die freien Enden der Zellperipherie zukehren (Fig. 7 u. 8), entsteht die Sternfigur. Dieselbe zeigt recht mannigfaltige Formen, von denen die folgenden die gewöhnlichen sind. Oft sind die Schleifen mit ihren dem Centrum zugewendeten Winkeln ganz enge aneinander gerückt und strecken ihre Schenkel strahlenförmig aus, so dass man beim ersten Blick nur ihre freien Enden erblickt, welche man dann in die Schenkel verfolgen kann. Die Schenkel der Schleifen sind hier nahezu gleichlang, verlaufen zum grössten Teil ziemlich geradlinig, gehen fast bis an den Rand der Zelle oder erreichen auch denselben mit ihren freien Enden. Ein anderes Mal sind die Schenkel der Schleifen ungleich gross und sie erreichen nicht nur die Zellgrenze, sondern sie biegen an ihr noch um, verlaufen eine kürzere oder längere Strecke hart an, oder in geringer Entfernung von ihr, oder schlagen wieder dem Centrum zu um (Fig. 7). Kurz, sie sind, wie schon FLEMMING erwähnt, «geschlängelt und gerollt, als hätten sie für gerade Lage keinen Platz gefunden». Die Fäden bekommen dadurch einen eigenthümlich geschwungenen Verlauf, welcher auch der ganzen Kernfigur ein eigenartiges Gepräge verleiht. Die Schleifen der Sternfigur sind in diesem Falle viel weniger enge geordnet als im vorigen.

Die Fäden der Stern- und losen Knäuelfiguren zeigen deutliche Längsspaltung (Fig. 4, 5, 6, 7, 8); die Schleifen der Sternfigur und auch die Fäden des losen Knäuels in seiner späteren Form erscheinen ganz unzweifelhaft aus zwei dünnen und von einander durch eine ungefärbte Spalte ganz deutlich abgegrenzten Hälften zusammengesetzt. Beginnende Längsspaltung sieht man fast immer selbst an den frühesten Formen des losen Knäuels,

Digitized by Google

öfters bemerkt man auch hier ganz deutliche Doppelfäden. Diese Bilder sind so constant und so häufig aufzufinden, dass lose Knäuel oder Sternfiguren ohne Längsspaltung der Fäden nur auf Quellung der schon gespaltenen Fäden durch die Reagentienwirkung bezogen werden müssen. Die Längsspaltung der Fäden tritt aber hier manchmal noch früher hervor; ich habe nämlich einzelne längere, etwas weniger gewundene Fadenstücke des engen Knäuels schon gespalten gesehen (Fig. 3). Nach FLEMMING's Ansicht (vorläufig mitgeteilt in den Verhandlungen des Kopenhagener Aerztecongresses) ist dieses frühe Auftreten der Längsspaltung übrigens die allgemeine Regel bei der Mitose.

Die Zellmembran zeigt ein von dem bei anderen Zellen beschriebenen verschiedenes Verhalten. In den lockeren Knäueln ist sie sonst, nach FLEMMING's Beschreibung, noch auf das deutlichste sichtbar und besser erkennbar als an ruhenden Kernen; sie scheint sogar an Dicke etwas gegen den Ruhezustand zugenommen zu haben. Erst am Anfang der Sternform wird die Kernmembran undeutlich. Bei den roten Blutzellen verhält sich nun die Kernmembran anders. An den engen Knäueln der Kerne der roten Blutzellen ist die Kernmembran noch deutlich sichtbar, an den losen Knäueln hingegen nicht mehr auffindbar. Bei dem grossen Umfang des losen Knäuels, der sich bis fast, oder hart an die Zellperipherie erstreckt, müsste man die überaus gespannte Kernmembran als eine neben der Zellgrenze herlaufende Linie entdecken können; die rote Blutzelle müsste so zu sagen doppelt contourirt werden. Nichts von dem ist sichtbar. Ein Persistiren der Kernmembran in diesem Sinne ist aber auch a priori nicht wahrscheinlich. Wohin käme dann das Protoplasma des Zellkörpers der roten Blutzelle? Man könnte annehmen, die Kernmembran überziehe die einzelnen Fäden des Knäuels handschuhförmig; aber auch dann müsste man wenigstens hie und da einzelne Partien der Kernmembran sich von den Fäden abheben sehen. Ich habe aber zwischen den Chromatinfäden und der sie umgebenden Zellsubstanz nie eine Spalte gesehen. Ueberdies würde die Kernmembran in letzterem Falle einer ganz ausserordentlichen Spannung und Verdünnung ausgesetzt sein. Mit dem Verschwinden der Kernmembran mischt sich demnach, wie ich annehmen muss, das Protoplasma des Zellkörpers

Digitized by Google

mit dem Kernsafte und füllt so die ganze Zelle, die Zwischenräume der Windungen und Winkel der chromatischen Fäden und Schleifen aus. Gleichzeitig nimmt auch die Zellsubstanz, wie dies FLEMMING schon bei anderen Zellen beschrieb, bei der Behandlung mit Osmiumgemisch eine dunklere Färbung an, als die der ruhenden und im Stadium des engen Knäuels befindlichen roten Blutzellen. Die Chromatinfäden sind also nach dem Verschwinden des Kernmembran in der Mischung des Zellprotoplasma und Kernsaftes eingelagert, bei Behandlung mit Osmiumgemisch und Safranin als rote Fäden in einer bräunlich-gelben Masse. PEREMESCHKO verlegt sogar das Unsichtbarwerden der Kernmembran noch vor das Stadium des «bald aus dickeren, bald aus feineren, bald enger, bald locker geflochtenen» Fäden bestehenden Knäuels, mithin also noch vor das Erscheinen des engen Knäuels. Doch gleicht sich dieser scheinbare Widerspruch seiner Untersuchung mit den eben beschriebenen Ergebnissen dadurch aus, dass PEREMESCHKO den eigentlichen engen Knäuel als gekörnt beschreibt, sein enger gewundener und aus feineren Fäden bestehender Knäuel also dem Anfangsstadium des losen Knäuels zu entsprechen scheint.

Diese Befunde lassen sich, wie mir scheint, nicht vereinigen mit der schon von TANGL* angefochtenen Ansicht PFITZNER's,** nach welcher der Kern während der ganzen Mitose, zu jeder Zeit «ein vollkommen selbständig innerhalb der Zelle gelegenes, abgeschlossenes Gebilde sei.» Dass die Wechselbeziehungen zwischen Kern und Zellsubstanz während der Mitose inniger werden, folgt schon aus dem bisherigen. Ein weiterer Umstand spricht auch gegen PFITZNER's Ansicht. Es ist eine längst bekannte Tatsache, dass der ruhende Kern der roten Blutzelle nach Behandlung mit verdünnten Säuren die Tendenz zeigt, aus dem Zellleib auszutreten oder sich darin zu verschieben. Man beobachtet dies an Präparaten, welche mit Chrom- und Pikrinsäuren, besonders aber nach LÖWIT's Vorschrift angefertigt wurden. Ein ähnliches Verhalten der in Teilung begriffenen Kerne ist mir nie begegnet. PEREMESCHKO hat zwar

---

* Math. u. Naturw. Berichte aus Ungarn. Band VI, p. 61. und Arch. f. mikrosk. Anatomie. Bd. XXX. 1887.

** Morphol. Jahrb. XI. 1885.

Digitized by Google

einen «zusammengeflossenen» Teil der Kernfigur aus dem Zellkörper der roten Blutzelle hervorragen, jedoch nie austreten gesehen. Auch dieser Umstand spricht nun dafür, dass der Zusammenhang zwischen Zellkörper und Kern während der Mitose viel inniger sei als bei ruhenden Kernen.

Das folgende Stadium der Kernteilung, die Metakinesis, dauert hier überaus kurze Zeit und ich habe nur sehr wenige Kerne in dieser Phase zu Gesicht bekommen. Formen, welche der Figur 42, Tafel III b, FLEMMING's vollkommen entsprächen, habe ich eben so wenig wie FLEMMING und LÖWIT gesehen. Figur 9 stellt eine Polaransicht der Metakinesis dar; das Auseinanderweichen der Schleifenhälften den beiden Polen zu habe ich durch dunklere Schattirung der höher liegenden Partien der Schleifen anzudeuten versucht. Diese Figuren, welche der Metakinesis wohl auf dem Fusse folgt, deuten an, dass die Metakinesis auch hier in der bekannten Weise verläuft und es ergiebt sich nur der Unterschied, dass die Schleifen auch in dieser Phase fast über die ganze Zelle verfügen.

Die regelmässig bauchige Tonnenform der schon getrennten Tochterkerne hat FLEMMING schon erwähnt. Die Schleifenwinkel der Tochtersterne (Figur 10, 11) befinden sich in dem von einander entferntesten und ganz peripheren Teile je einer sich bildenden Tochterzelle, wobei die Scheitel das gut unterscheidbare Polfeld umlagern. Die Schleifenschenkel der Tochtersterne lagern sich auch ganz der Peripherie der Zelle an und umfassen gleichsam den Inhalt der Blutzelle. Die freien Enden der Schleifenschenkel je zweier Tochtersterne haben, so lange sie noch durch dünne Fäden dargestellt werden, gewöhnlich einen geringen Abstand von einander, derselbe vergrössert sich erst bei der später erfolgenden Verkürzung und Verdickung der Fäden. Verkürzten und verdickten sich die Schleifen noch bevor sie die von einander am weitesten abliegenden Zonen der Blutzelle mit ihren Scheiteln erreichten, was zuweilen vorkommt, so bleibt die periphere Partie der Blutzelle ohne Chromatinfäden, welche nun alle im centralen Teile der sich bildenden Tochterzellen liegen.

Aus den Tochtersternen mit kurzen dicken Schleifen geht die Knäuelfigur hervor (Figur 12 und 13). Dieselbe stellt gewöhnlich ein verquollenes gebuchtetes Klümpchen dar, an welchem

Digitized by Google

manchmal noch das Polfeld angedeutet ist. An gut fixirten Objecten sieht man aber, dass diese Form aus sehr enge aneinander lagernden Bälkchen gebildet wird (Figur 12). Ein geringer Grad der durch Reagentienwirkung hervorgerufenen Quellung ist nun freilich genügend, diese ganz miteinander zu verschmelzen.

An den nicht verquollenen Tochterknäueln sieht man auch ganz deutlich die Kernmembran des neugebildeten Tochterkernes.

Auch die Tochterknäuelfigur lagert Anfangs etwas excentrisch, kommt aber bald ins Centrum der neuen Blutzelle zu liegen.

Die chromatische Kernfigur haben schon Pfitzner und Löwit an roten Blutzellen beobachtet. Zur Darstellung derselben ist die nach Flemming angegebene Methode nicht anzuempfehlen; auch an mit Chromsäure fixirten, mit Hämatoxylin gefärbten und in Glycerin montirten Präparaten habe ich wegen der sich in Hämatoxylin färbenden Niederschläge die Kernspindel nicht mit Sicherheit sehen können. An nach der Löwit'schen Methode angefertigten Präparaten ist mir dies bei einigen Tochterfiguren gelungen. Den Zeitpunkt des Auftretens derselben zu bestimmen ist wegen der Dichtigkeit der chromatischen Figuren des Mutterkerns, durch welche die Spindelfigur, wie schon Flemming hervorhebt, hier mehr als in anderen Zellen verdeckt wird, mit besonderer Schwierigkeiten verbunden.

Die Lage der Teilungsachse und mit ihr der Kernspindel ist weder mit der Längs-, noch mit den Querachsen der Blutzelle congruent, sondern sie befindet sich, wie man sich an manchen Diasterfiguren überzeugen kann in einer Richtung zwischen den beiden.

Von Veränderungen der Zellsubstanz während der Kernteilung ist mir ausser der schon erwähnten dunkleren bräunlich gelben Färbung durch das Osmiumgemisch nichts aufgefallen. Eine stärkere Granulirung derselben, welche Löwit beschreibt, habe ich nicht bemerkt.

Die rote Blutzelle nimmt während der Kernteilung, und zwar vom Stadium des losen Knäuels angefangen, eine mehr rundliche Form an, welche im Laufe des Diasterstadiums einer mehr oblongen weicht. In der letzteren Phase beginnt auch die Teilung der Zellsubstanz und kommt auch gewöhnlich noch wärend derselben zu Ende. Der Teilungsprocess der Zellsubstanz geht also ziemlich

Digitized by Google

rasch, rascher als bei sonstigen Zellen von statten. Man findet auch in Folge dessen des öfteren solitäre Tochtersternfiguren (Figur 14). Nur sehr selten verzögert sich die Zellteilung bis in's Dispiremstadium, weshalb man auch Dispiremformen roter Blutzellen nur ausnahmweise begegnet.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, Herrn Prof. WALTER FLEMMING, von dem die Anregung zu dieser Arbeit ausging, meinem tiefgefühlten Dank für seine tatkräftige Unterstützung auszusprechen.

Erklärung der Abbildungen auf Tafel II.

Die Figuren sind bei der Vergrösserung LEITZ Hom. Immersion $^1/_{12}$. Ocular I gezeichnet.

Fig. 1 und 2. Ruhende Kerne roter Blutzellen.
Fig. 3. Enggewundener Knäuel.
Fig. 4—6. Lose Knäuelformen.
Fig. 7—8. Asterfiguren.
Fig. 9. Polaransicht der Metakinese.
Fig. 10—11. Diasterfiguren.
Fig. 14. Tochterstern nach vollzogener Zellteilung.
Fig. 12—13. Tochterknäuel (Fig. 13 verquollen).

Digitized by Google

4.

ÜBER DIE PYRAMIDENBAHNEN IM RÜCKENMARKE EINIGER SÄUGETIERE.*

Von Dr. MICHAEL v. LENHOSSÉK,

PRIVATDOCENT AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 18. Februar 1889 vom o. M. *Andreas Högyes.*

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie) Band VII, pp. 108—122.**

Mit 12 Abbildungen.

Keines der die weisse Substanz des Rückenmarkes zusammensetzenden Bündel ist auf Grund der Markscheidenentwickelung der Erforschung zugänglicher als die Pyramidenbahn. Dieselbe zeichnet sich nämlich sowohl beim Menschen als bei den bisher auf diese Verhältnisse untersuchten Säugetieren dadurch aus, dass ihre Fasern in einer sehr späten Periode sich mit Myelinscheiden umhüllen. In einer Zeit, wo schon alle übrigen Elemente des Markmantels mit solchen ausgestattet sind und daher an nach WEIGERT gefärbten Schnitten sich intensiv dunkel färben, erscheinen die Pyramidenbündel noch total marklos und grenzen sich daher von ihrer Umgebung durch ihre helle Farbe in überaus scharfer Weise ab. Dieser Umstand ermöglicht eine leichte und sichere Verfolgung ihres Verlaufes.

Die einschlägige Literatur ermangelt keineswegs einiger Angaben über die Lage der Pyramidenbahnen innerhalb des Rücken-

---

* Diese Untersuchung geschah mit materieller Unterstützung der ständigen math.-naturwissenschaftlichen Commission der Akademie.

** Die Arbeit erschien auch: Anatomischer Anzeiger, IV. Jahrgang 1889, pp. 208—219.

Digitized by Google

markes der Tiere. So findet man bei STIEDA[1] die richtige Angabe, dass sich die Pyramiden der Maus nach erfolgter Kreuzung in die Hinterstränge — oder, wie er sie nennt, die Oberstränge — begeben. Dasselbe behauptet dieser Forscher[2] von den Pyramiden des Kaninchens und der Katze, Angaben, die ich nicht zu konstatiren vermag. Auf breiter Grundlage bewegen sich die in jüngster Zeit veröffentlichten Untersuchungen SPITZKA's,[3] der die Pyramidenbahnen bei den verschiedensten Tieren, Nagern, Carnivoren etc., einer Prüfung unterzog.

Indess sowohl die Angaben SPITZKA's wie die seiner Vorgänger beruhen blos auf der Untersuchung von nervösen Centralorganen ausgewachsener Tiere. Man wird aber zugestehen müssen, dass sich auf diese Weise sichere Resultate in ähnlichen Fragen nicht erzielen lassen. Bei entwickelten Tieren, wo sich alle Teile der weissen Substanz in gleicher Weise färben, wird man nie exakt bestimmen können, wie viel von den sich häufig verflechtenden Bündeln zu einer Bahn gehöre. Gerade in der Anatomie des Centralnervensystems kommt es uns aber in erster Linie darauf an, möglicht sichere Angaben zu sammeln.

Die im Nachfolgenden mitzuteilenden Untersuchungen beziehen sich zwar nur auf wenige Tiere, beanspruchen aber, da sie mit verlässlicher Methode angestellt wurden, den Vorzug einer grösseren Zuverlässigkeit.

I. Maus.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung[4] habe ich die Pyramidenbahnen der Maus bereits ausführlich geschildert. Um

---

[1] Dr. LUDWIG STIEDA. Studien über das centrale Nervensystem der Vögel und Säugetiere. Zeitschrift für wissensch. Zoologie, 19, 1869, p. 69.

[2] Dr. LUDWIG STIEDA. Studien über das centrale Nervensystem der Wirbeltiere. Zeitschrift für wissensch. Zoologie, 20, 1870, p. 63 und 100.

[3] E. C. SPITZKA. The comparative Anatomy of the Pyramidal Tract. Journal of Comparative Medecine and Surgery, 1886.

[4] Dr. MICHAEL v. LENHOSSÉK. Untersuchungen über die Entwickelung der Markscheiden und den Faserverlauf im Rückenmarke der Maus. «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Ung. Akademie), Bd. VI, pp. 132—152, nnd Archiv für mikroskop. Anatomie, Bd. XXIII, p. 71.

Digitized by Google

dieselben aber mit denen anderer Tiere vergleichen zn können, halte ich es nicht für überflüssig, meine Beobachtungen hier zu wiederholen.

Die Pyramiden des Maus sind im Vergleich zu denen des Menschen ungemein schwach entwickelt. Sie bedingen in der Oblongata, wo sie in gleicher Weise wie beim Menschen auf der Oberfläche liegen, kaum einen Vorsprung, was teilweise auch eine Folge ihrer abgeplatteten Gestalt ist.

Die Untersuchung ihrer Kreuzung ergiebt, dass sie sich mit einigen alternirenden Bündeln in die kontralateralen Hinterstränge begeben. Ihre Kreuzung ist eine vollkommene. Da sie hierbei beinahe sagittal von vorn nach hinten zu gehen haben, erfolgt dieselbe unter sehr spitzem Winkel und nicht auf der Oberfläche, sondern in der mittleren Gegend des Rückenmarksquerschnittes, unmittelbar vor dem abgeschnürten Basalteil der grauen Substanz.

In ihrem weiteren Laufe behalten sie nun bis zuletzt ihre Lage im vordersten Teil der Hinterstränge bei, doch unterliegt die Gestalt ihres Querschnittes je nach Höhen einigen, allerdings unwesentlichen Differenzen. So wird im oberen Halsteile ihre hintere Grenze einfach durch eine quere Linie gebildet. Im Bereich der Halsanschwellung (Fig. 1) reicht ihr mittlerer Teil, wo sich die beiden Bahnen aneinanderlegen, unter Bildung eines spitzigen Vorsprunges mehr nach hinten als ihr seitlicher Abschnitt. Bekanntlich stellt der mediale Rand der grauen Substanz eine eckig gebogene Linie dar, indem die gelatinöse Formation mehr nach innen vorspringt als der vor derselben liegende Teil der Hinterhörner. Die Pyramiden stehen nun seitlich blos mit der vordern Hälfte des vordern Schenkels dieser Linie in Berührung.

Im Dorsalteil (Fig. 2) erkennt man eine bedeutende Reduktion der Bündel; als hintere Grenze erscheint wieder eine Querlinie. Dieselbe Gestalt lassen die Bahnen gewöhnlich auch innerhalb des Lumbalteiles erkennen, nicht selten nehmen sie indess eine andere Form an (Fig. 3), indem sie sich in der Mittellinie verschmälern, seitlich dagegen, nach hinten divergirend, der grauen Substanz als schmale Streifen anlegen. Sie lassen sich unter allmählicher Abnahme bis zum untersten Teil des Rückenmarkes verfolgen.

Digitized by Google

Die äusserst schwache Entwickelung der Pyramidenbahnen erhellt daraus, dass sie im mittleren Abschnitte des Halsteiles nicht mehr als 1,14% des ganzen Rückenmark-Querschnittes in Anspruch nehmen.

Sie nehmen von oben nach unten kontinuirlich an Querschnitt ab, doch ist diese Abnahme keineswegs eine gleichmässige; der grösste Teil ihrer Faser endigt vielmehr in den Intumescenzen, und zwar ca. $^2/_3$ derselben in der oberen, $^1/_3$ in der unteren.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Dies erhellt aus folgenden Zahlen, die die Abnahme ihres Querschnittes in verschiedenen Höhen des Rückenmarkes zeigen:

Unmittelbar unterhalb der Decussation: --- ---	100
Mitte der Halsanschwellung: --- --- --- ---	54
« des Brustteiles: --- --- --- --- --- ---	34
« der Lendenanschwellung: --- --- ---	32.

Die Pyramidenbahnen lassen sich am besten bei 15—16-tägigen Mäusen untersuchen. In dieser Periode sind nämlich bereits alle Teile der weissen Substanz mit Ausnahme der Pyramidenbündel markweiss. Von Interesse ist, dass die Bildung der Markscheiden in letzteren ebenso, wie dies FLECHSIG * für den Menschen nachwies, in absteigender Richtung vor sich geht. So findet man am 20. Tage erst die obere Hälfte ihres Rückenmarksstückes markhaltig. Ihre definitive Markhaltigkeit erreichen sie erst am 30. Tage.

II. Meerschweinchen.

Die Pyramidenbahnen des Meerschweinchens untersuchte ich am Rückenmarke neugeborener Tiere; jüngere Exemplare standen

* Dr. PAUL FLECHSIG. Die Leitungsbahnen im Gehirn und Rückenmark des Menschen. Leipzig, 1878, p. 110.

Digitized by Google

mir z. Z. nicht zur Verfügung. Die Entwickelung der Markscheiden befindet sich wohl um diese Zeit schon im vorgeschrittenen Stadium. Der grösste Teil der weissen Substanz, sowie die Mehrzahl der in der grauen verlaufenden Fasern erscheint bereits markhaltig, ja selbst die Pyramidenbahnen können nicht mehr völlig marklos genannt werden; allein da sie noch schwache Myelinscheiden besitzen, färben sie sich erheblich heller als die übrigen Teile des Markmantels.

Eine Charakteristik derselben lässt sich in Folgendem zusammenfassen: sie sind von bedeutend stärkerer Entwickelung als diejenigen der Maus, kreuzen sich ebenfalls total und verlaufen in den Hintersträngen des Rückenmarkes.

Ein Schnitt aus der Gegend der Pyramidenkreuzung bietet beinahe ganz dasselbe Bild wie ein Präparat aus derselben Gegend der Mäusepraemedulla. Als einziger Unterschied lässt sich geltend machen, dass hier die Hinterstränge im ganzen und namentlich die BURDACH'schen Stränge sich plumper und breiter darstellen als dort. Der Kreuzungspunkt befindet sich hier ebenfalls nicht auf der Oberfläche, sondern in der Mitte des Querschnittes, das Zusammentreffen der Kreuzungsbündel erfolgt ebenfalls unter spitzem Winkel.

In der Halsanschwellung (Fig. 4) findet man, dass die beiden Bündel sich in der Mittellinie eng aneinanderlegen oder eigentlich zu einem Strang vereinigen, der den Vorderteil der Hinterstränge ganz für sich beansprucht. Die mediale Grenze der Hinterhörner wird hier ebenfalls durch eine eckige Linie gebildet; die Pyramidenbahnen reichen über den Knickungspunkt dieser Linie etwas nach hinten hinaus. Ihr hinterer Rand wird jedoch nicht durch eine gerade Linie dargestellt, indem die BURDACH'schen Stränge sich in der Mitte mehr nach vorwärts drängen als seitlich. Die aus diesem vorspringenden Teil der letzteren in die graue Substanz tretenden, den Hinterwurzeln angehörigen Fasern durchsetzen schief den hinteren Teil der Pyramidenbündel.

Im Dorsalteil (Fig. 5) lassen die Bahnen eine absolute Verminderung ihres Querschnittes erkennen, nehmen indess im Verhältniss zu dem hier schmäleren Rückenmark und namentlich der stark reduzirten grauen Substanz scheinbar ein grösseres Gebiet ein. So reichen sie beispielsweise fast bis zum hinteren Ende der

Digitized by Google

Hinterhörner. Ein Unterschied gegenüber dem Halsteil besteht darin, dass sich die BURDACH'schen Stränge in der Mittellinie in Form eines schmalen Fortsatzes zwischen die Pyramidenbahnen drängen, ja sich vorn längs des hintern Randes der grauen Substanz auch seitwärts etwas fortsetzen. Alle Teile der Pyramidenbahnen sind nunmehr durch einstrahlende Bündel der BURDACH-schen Stränge durchsetzt. Auffallend ist die viel hellere Färbung der Bahnen in dieser Gegend als in höheren Ebenen, was eine genauere Bestimmung ihrer Grenzen ermöglicht.

Innerhalb des Lumbalteiles (Fig. 6) stehen wir einer starken Reduction gegenüber; die Bündel erscheinen im Querschnitt vermindert, allein auch ihre Gestalt unterliegt einer wesentlichen Ver-

Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

änderung. Diese besteht darin, dass die beiden Bündel, die oben zu einem Strang verschmolzen waren und noch im Dorsalteil in der Mittellinie beinahe in Berührung standen, sich nun völlig voneinander sonderten. Die BURDACH'schen Stränge ziehen in breiter Ausdehnung zwischen denselben bis zur grauen Commissur und drücken die nunmehr schmalen, abgeplatteten Pyramidenbündel an den medialen Rand der Hinterhörner.

Weiter unten erkennt man eine allmähliche Reduction der Bahnen, doch lassen sie sich, allerdings in ungemein verminderter Ausdehnung, bis zu dem untersten Teil des Rückenmarkes verfolgen.

Setzt man den Querschnitt des Rückenmarkes in der mittleren Partie des Halsteiles 100, so bilden hiervon die Pyramidenbahnen 3%. Ihre Abnahme von oben nach unten erfolgt in folgendem Verhältniss:

Digitized by Google

Unmittelbar unter der Kreuzung	100,0
Mitte der Halsanschwellung	35,5
« des Brustteiles	30,0
« der Lumbalanschwellung	29,0.

Das Rückenmark neugeborener Meerchweinchen ist sehr viel entwickelter als das gleichalteriger Mäuse, Kaninchen und Katzen und befindet sich ungefähr in demselben Stadium wie dasjenige neugeborener Menschen, hinsichtlich deren Pyramidenbahnen FLECHSIG * angibt, sie seien «in der oberen Rückenmarkshälfte mit zarten, wohl noch rudimentären Markscheiden ausgestattet, entbehren derselben aber in tieferen Regionen noch vollkommen».

Die Bildung der Markscheiden geht wahrscheinlich in den ersten Tagen des extrauterinen Lebens vor sich; bei einem 10 Tage alten Meerschweinchen fand ich die Pyramidenbündel bereits in totaler Markhaltigkeit.

III. Kaninchen.

Im Rückenmarke neugeborener Kaninchen findet sich die Bildung der Markscheiden in vollem Gange. Wenn auch die weisse Substanz in Dichtigkeit und Färbung ihren definitiven Zustand noch nicht erreichte, so kann sie doch auf allen Punkten — mit Ausnahme der Pyramidenbahnen, die noch völlig marklos sind — myelinhaltig genannt werden. Auffallend ist jedoch die Marklosigkeit der in der grauen Substanz befindlichen Fasern; man gewahrt hier kaum einige dunkle Fäden, deren Verlauf auf der hellen Grundlage in überaus deutlicher Weise zur Anschauung kommt. Das Rückenmark neugeborener Kaninchen ist im ganzen viel unterwickelter als dasjenige neugeborener Meerschweinchen, jedoch vorgeschrittener als das gleichaltriger Mäuse.

Die Pyramidenbündel kreuzen sich vollkommen und ziehen dann in den Seitensträngen abwärts. Weder im Vorder- noch im Hinterstrang gewahrt man Stellen, wo auf Grund einer helleren Färbung die Annahme von Pyramidenfasern zuzulassen wäre. Ein Umstand, der die Bestimmung der Grenzen der Bündel einigermaassen erschwert, besteht darin, dass sich letztere — namentlich

* FLECHSIG, o. c. p. 110.

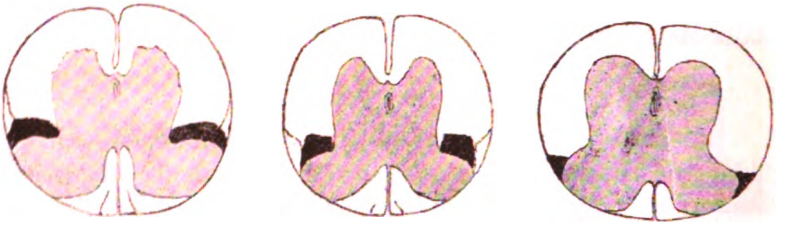
Digitized by Google

längs ihres vordern Randes — in ausgiebiger Weise mit andern Elementen der Seitenstränge verflechten.

Ihre Lage und Gestalt in der Medulla oblongata ist ganau dieselbe wie beim Menschen: sie liegen auf der Oberfläche zu beiden Seiten der vorderen Längsfurche. Ihre Kreuzung erfolgt indess mehr nach jenem Typus, dem wir bei Maus und Kaninchen begegneten: sie geht nämlich unter spitzem Winkel und in der mittleren Partie des Rückenmarksquerschnittes vor sich, wonach sich dann die beiden bis daher steil verlaufenden Bündel etwas stärker seitwärts zu wenden haben.

Im Cervicalteil (Fig. 7) erkennt man Folgendes: Das marklose Gebiet nimmt den hintersten Teil der Seitenstränge ein. Hinten

Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.



grenzt es unmittelbar an die Rolando'sche Formation, nach innen an die graue Substanz, mit welcher es — vielleicht nur weil die Elemente der Grenzschicht noch marklos sind — zu einem gemeinsamen farblosen Felde verschmilzt. Seitwärts reicht es in seiner hinteren Hälfte bis zur Peripherie, in seiner vorderen wird es jedoch nach aussen von der um diese Zeit schon myelinhaltigen Kleinhirnseitenstrangbahn umsäumt. Letztere tritt ungemein scharf hervor und ist von abgeplattet-dreieckiger Gestalt mit äusserer Basis. Nach vorn zu weisen die Pyramidenbahnen sehr verschwommene Grenzen auf; sie vermischen sich hier mit den Fasern der Seitenstrangreste, und nur annähernd lässt sich ihre vordere Grenze als eine nach vorne konvexe Linie feststellen. Die Bahnen nehmen ungefähr das hintere Drittel der Seitenstränge in Anspruch. In sehr scharfer Weise treten im Gebiet der marklosen Pyramidenbündel die dieselben durchsetzenden bereits markhaltigen XI Fasern her-

Digitized by Google

vor. Diese Fassern lassen sowohl beim Kaninchen, wie bei allen andern von mir untersuchten Tieren einen sehr charakteristischen Lauf erkennen: sie entspringen vorn aus der lateralen Zellgruppe der Vorderhörner, gehen dann innerhalb der grauen Substanz geradeaus nach hinten bis zu dem Gebiet der Formatio Rolandica, wenden dich dann plötzlich unter Bildung eines spitzen Winkels nach aussen, um zunächst vor der Formation, weiterhin dann durch die Pyramidenbahn (wo dieselbe im Hinterstrang verläuft, durch den hinteren Teil des Seitenstranges) hindurch quer nach aussen zu ziehen.

Im Bereich des Brustmarkes (Fig. 8) ist die Querschnittsgestalt der Pyramidenbahnen bedingt durch das Verhalten der Kleinhirnbahnen in dieser Gegend. Letztere stossen nämlich nach rückwärts nunmehr ganz an die Rolando'sche Substanz und sind von mehr gedrungener Gestalt. Die Pyramidenbündel werden nun zufolge der plumperen Kleinhirnbahnen mehr nach vorn gedrängt und nehmen einen annähernd quadratischen Querschnitt an. Die Verflechtung ihrer Elemente mit den benachbarten Fasern tritt hier noch auffallender in die Erscheinung.

Im Lumbalteil (Fig. 9) ziehen sich die stark reducirten Pyramidenbahnen allmählich ganz in den Winkel zwischen Rolando-scher Formation und Peripherie des Rückenmarkes zurück; die Kleinhirnbahn verschwand hier bereits. Sie sind von dreieckiger Gestalt mit äusserer Basis.

Hinsichtlich der Zeit, wann die Pyramiden im Rückenmarke des Kaninchens myelinhaltig werden, vermag ich vorläufig nichts Sicheres anzugeben. Im Rückenmark 5-tägiger Mäuse fand ich bereits innerhalb der grauen Substanz viele markhaltige Fasern, allein die Pyramidenbahnen erschienen noch völlig marklos.

Die Pyramidenbündel machen in der Mitte des Halsteiles 5,3 % des Rückenmarksquerschnittes aus. Ueber ihre Abnahme von oben nach unten konnte ich zufolge ihrer undeutlichen Grenzen keine Messungen anstellen.

IV. Katze.

Im Gegensatz zu dem soeben abgehandelten Tiere erscheinen die Pyramidenbahnen der Katze nach allen Seiten hin ungemein

Digitized by Google

scharf abgegrenzt, daher sie sich auch auf recht deutliche Weise erforschen lassen. Als Object der Untersuchung empfehlen sich so gut Föten wie neugeborene Tiere oder solche aus den ersten Tagen des extrauterinen Lebens.

Als Grundlage der nachfolgenden Beschreibung diente das Rückenmark eines Katzenfötus aus der letzten Zeit der Trächtigkeit.

Die weisse Substanz ist um diese Zeit im ganzen und grossen schon als markhaltig zu bezeichnen, obwohl der Grad ihrer Myelinhaltigkeit dem definitiven Verhalten noch nicht gleichkommt. Sogar die GOLL'schen Stränge färben sich dunkel, allerdings noch in etwas hellerer Nuance als ihre Umgebung. Nur die Pyramidenbündel zeichnen sich durch absolute Marklosigkeit aus; schon makroskopisch erkennt man sie auf den nach WEIGERT gefärbten Schnitten als helle, in der hinteren Hälfte der Seitenstränge befindliche Punkte. Die Nervenfasern der grauen Substanz sind indess zum guten Teil noch marklos; blos einige Elemente der Vorderwurzeln, sowie der vorderen Commissur treten als schwarze Fäden auf der hellen Grundlage hervor. Auffallend ist, dass die in der weissen Substanz verlaufenden Stücke der Hinterwurzeln bereits mit Markscheiden ausgestattet sind, während ihre Fortsetzungen in die graue Substanz hinein derselben noch entbehren.

Die Pyramidenbündel der Katze sind im Vergleich zu Maus, Meerschweinchen, Kaninchen von erheblicher Entwickelung, kreuzen sich total und verlaufen in den Seitensträngen ungefähr in derselben Lagerung wie die seitlichen Pyramidenbahnen des Menschen.

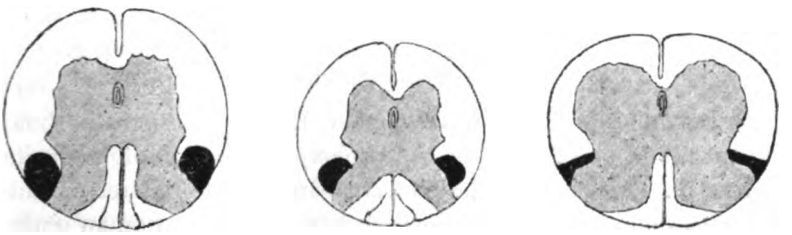
Im Halsteile (Fig. 10) machen die Bündel einen sehr bedeutenden Teil der Seitenstränge aus; sie sind im Querschnitt von elliptischer Form mit sagittaler Längsachse. Nach hinten stossen sie an die Formatio Rolandica, seitlich reichen sie indess nicht bis an die Seitenstrangperipherie heran, indem sie hier von der saumartigen, schon beinahe ganz markhaltigen Kleinhirnbahn überzogen werden. Auch in medialer Richtung treten sie mit der grauen Substanz nicht in unmittelbare Berührung, da sie von derselben durch eine schmale Schicht lose gefügter, aus sehr feinen Fasern bestehender Längsbündel (Grenzschicht) geschieden werden. Nach vorn grenzen sie an die markhaltigen Grundbündel der Seiten-

Digitized by Google

stränge und reichen bis zu einer Querlinie, die durch die Spitzen der beiden Seitenhörner gezogen wird. Ihr hinterer Abschnitt ist von Fasern des Nervus XI durchsetzt.

Im Brustteil (Fig. 11) lassen die Bahnen eine bedeutende Abnahme erkennen, zugleich unterliegt die Gestalt ihres Querschnittes einer Veränderung, insofern als dieselbe nun mehr rundlich und von vorn nach hinten etwas abgeplattet erscheint. Die Erklärung hierfür findet man in dem hier erfolgten Zurücktreten der grauen Substanz, wodurch die Pyramidenbündel nunmehr zu gleichmässiger Ausbreitung in den breit gewordenen Seitensträngen Raum gewinnen. Nach hinten stehen sie mit der Rolando'schen Formation in Berührung, seitwärts und medianwärts erstrecken

Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.



sie sich indess nicht bis zur Peripherie bez. grauen Substanz, indem sie von jener durch die noch vorhandene Kleinhirnbahn, von dieser durch die schmale Grenzschicht abgesondert werden.

Im Bereich der Lendenanschwellung (Fig. 12) findet man sie noch stärker reduzirt. Ihre hier zur Beobachtung kommende Querschnittform ist bedingt teils durch ihre Reduction, teils durch den Mangel einer Kleinhirnbahn. Sie reichen nunmehr bis zur Peripherie und zeigen die Gestalt eines in querer Richtung abgeplatteten Viereckes. Auch medianwärts fliessen sie mit der grauen Substanz beinahe völlig zusammeu, blos spärliche, zerstreute Längsfasern drängen sich zwischen die beiden ungefärbten Gebiete.

Nach unten, gegen das untere Ende des Rückenmarkes beobachtet man eine weitere Verminderung der Bahnen und zugleich eine Aenderung ihrer Gestalt, indem sie nun von dreieckigem Querschnitt erscheinen mit nach aussen gewandter Basis.

Digitized by Google

Der Anteil der Pyramidenbahnen am Querschnitt des Rückenmarkes beträgt in der mittleren Höhe des Halsteiles 7,76%.

Die Verhältnisse ihrer Abnahme von oben nach unten ergeben sich aus folgenden Zahlen:

Unmittelbar unterhalb der Decussation	100
Mitte des Halsteiles	60
Mitte des Brustteiles	42
Mitte des Lendenteiles	33.

Am 7. Tage sind die Pyramidenbündel längs des ganzen Rückenmarckes noch marklos und grenzen sich gegen die andern nunmehr vollständig myelinhaltigen Teile des Markmantels noch deutlicher ab. — Am 15. Tage erkennt man die ersten Phasen der Markentwickelung in denselben, doch findet der Process jedenfalls in einer späteren Periode seinen Abschluss.

V. Schlussbemerkungen.

Bei allen von mir untersuchten Tieren fand ich die Pyramidenbahnen von bedeutend schwächerer Entwickelung als beim Menschen. Ein gleiches Resultat ergaben die auf breiterer Grundlage angestellten Untersuchungen Spitzka's. Obwohl nun zu einem kategorischen Ausspruch das bisher bearbeitete Material unzureichend erscheint, so wird man doch mit Hinblick auf die bisherigen Ermittelungen jenem Satze einige Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können, dass die Pyramidenbahnen den Höhepunkt ihrer Entwickelung bei dem Menschen erreichen.

Zur Ermöglichung eines Vergleiches maass ich in derselben Weise, wie ich es bei den abgehandelten Tieren getan, den Querschnitt des menschlichen Rückenmarkes in der Mitte des Halsteiles, dann die Querschnittsumme der Pyramidenbahnen an derselben Stelle. Ich benützte hierzu das Rückenmark eines 36 cm. langen Fötus, in welchem sich die marklosen Pyramidenbündel von den übrigen bereits markweissen Teilen der weissen Substanz ziemlich scharf sonderten. Als Resultat ergab sich die Procentzahl 11,87.

Wenn wir nun diese Zahl mit den oben mitgeteilten zusammenstellen, so erhalten wir folgende Reihe:

Digitized by Google

Maus	1,14
Meerschweinchen	3
Kaninchen	5,3
Katze	7,76
Mensch	11,87.

Eine Erscheinung von Interesse ist die differente Lagerung der Pyramidenbahnen bei verschiedenen Tieren. Bei Maus, Ratte (SPITZKA), Meerschweinchen laufen sie in den Hintersträngen, bei Kaninchen, Katzen, anderen Carnivoren (SPITZKA) in den Seitensträngen, beim Menschen zum Teil in letzteren, zum Teil in den Vordersträngen. Vielleicht werden ausgedehntere Untersuchungen ergeben, dass in der Reihe der Säugetiere von niederen Formen zu höheren allmählich eine Ablenkung der Pyramidenbahnen aus den Hintersträngen in die Seitenstränge und Vorderstränge stattfindet. Die vorliegenden — allerdings blos auf wenige Tiere sich beziehenden — Untersuchungen scheinen hierfür zu sprechen. Es wäre von Interesse, die Affen, als die dem Menschen am nächsten stehenden Tiere, auf diese Verhältnisse zu untersuchen.

Dass wir auch beim Menschen nicht einem definitiven Verhalten gegenüberstehen, dürfte aus der Variabilität erhellen, die die Pyramidenbahnen in ihrer Verteilung auf Vorder- und Seitenstrang erkennen lassen, und die ein Zeugniss davon ablegt, dass dieselben sich noch auf dem Wege einer phylogenetischen Veränderung befinden.

Der Umstand, dass die Pyramidenbahnen bei allen von mir untersuchten Tieren einer vollständigen Kreuzung unterliegen, legt uns den Gedanken nahe, es sei die Semidecussation beim Menschen ebenfalls nur eine scheinbare, indem sich die Elemente der Pyramidenvorderstrangbahnen nachträglich doch kreuzen. Dieser Annahme begegnet man schon bei manchen der neuern Autoren.

Zwar giebt es eine Kreuzung im Centralnervensystem (Chiasma), welche, wie dies nunmehr über allen Zweifel erhoben, bei verschiedenen Tieren wesentliche Differenzen erkennen lässt, indem sie bei einigen (Fische, Amphibien, Reptilien, Taube, Eule, Maus und Meerschweinchen) eine totale, bei anderen (Kaninchen, Hund, Katze,

Digitized by Google

Mensch) eine unvollkommene ist,[1] und die dagegen zu sprechen scheint, dass man aus den Verhältnissen, die solche Decussationen bei Tieren darbieten, auf ein analoges Verhalten beim Menschen schliessen dürfe (in ähnlichem Sinne hat sich auch FLECHSIG[2] ausgesprochen) — allein bei der in Rede stehenden Annahme kommen die Befunde der vergleichenden Anatomie nicht als einzige Grundlage in Betracht, in welcher Eigenschaft sie in der That unzureichend wären, sondern sie stützen eine Annahme, die durch eine andere Thatsache begründet wird. Diese besteht in der von FLECHSIG[3] einlässlich geschilderten Variabilität in der Verteilung der Elemente der Pyramiden auf Vorderstrang und Seitenstrangbahn. Da in 15% der Fälle Pyramidenvorderstrangbahnen ganz fehlen, so müsste man da — falls man an einer wirklichen Semidecussation festhalten wollte — für einen Teil der Individuen eine jedenfalls nicht unbedeutende physiologische Sonderstellung zugeben, wie sie sich bezüglich keines anderen Teiles des Organismus findet.

Auf Grund dieser Erwägungen glaube ich mich für die Annahme einer nachträglichen Kreuzung der Pyramidenvorderstrangbahnen, mithin also für eine totale Pyramidenkreuzung aussprechen zu müssen.

---

[1] Dr. J. SINGER und Dr. F. MÜNZER, Beiträge zur Kenntniss der Sehnerven-Kreuzung. Denkschriften der math.-naturw. Cl. der kais. Akademie zu Wien. Band LV.

[2] FLECHSIG, o. c. p. 289.

[3] FLECHSIG, o. c. p. 270 sq.

Digitized by Google

5.

DIE FORAMINIFEREN-FAUNA DES MERGELS NEBEN DEM BUDA-EÖRSER-WEG.

Von AUGUST FRANZENAU,

CUSTOSADJUNCT AM NATIONALMUSEUM ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 15. April 1889 vom o. M. *J. A. Krenner.*

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 241—274.

(Hierzu Tafel III u. IV.)

Die ausschliesslich von HANTKEN* auf die Foraminiferen-Faunen untersuchten Proben des alttertiären Mergels, oder der unteren Abteilung der Clavulina Szabói Schichten des sogenannten «Ofner Mergels» der Umgegend von Budapest, wurden insgesammt von Örtlichkeiten genommen, welche vom Ofner Várhegy (Festungsberg) gegen Norden liegen, ausserdem blieben auch die staubartigen Ueberreste des geschlämmten Materials jedesmal unberücksichtigt, so dass unser Wissen sich nur auf die Arten mit grösseren Schalen beschränkt.

Zweck dieser Zeilen ist, von einem südlicher gelegenen Punkte die vollständigere Foraminiferen-Fauna bekannt zu machen, das heisst, sämmtliche in der genommenen Probe gefundenen Formen anzuführen.

Die in Rede stehende Örtlichkeit liegt linksseitig knapp an

---

* A budai Albrechtúton feltárt márgarétegek faunája. Földt. Közl. Pest, 1872; I. évf.; 56. l.

Der Ofner Mergel. Mitth. aus dem Jahrb. der kön. ung. geol. Anst. II. Bd. 1873; p. 207.

Die Fauna der Clavulina Szabói Schichten. Mitth. aus dem Jahrb. der kön. ung. geol. Anstalt. Budapest, 1875; IV. Bd. p. 1.

Digitized by Google

der Budaeörser-Strasse, gegenüber der südwestlichen Ecke des alten Kristinenstädter * Friedhofes. Der, der Farbe nach gelbe Mergel wurde durch Erweiterung des Weges aufgeschlossen und gehört in petrographischer Hinsicht teilweise einer erdigen Varietät an, so dass die Schlämmung desselben in keiner Hinsicht mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Die darin enthaltenen Foraminiferen sind meist in grossen Mengen, sehr schön erhalten, wodurch ihre Bestimmungen mit Sicherheit ausführbar sind.

Ich führe die gefundenen Arten im grossen Ganzen dem Systeme BRADY's ** folgend an, indem ich aber zwischen die Lagenen und Nodosarien die Formen der Fissurinen und Glandulinen als zu selbstständigen Gattungen gehörende, wie auch die Formen der Gattungen Pleiona und Heterolepa an den ihnen gebührenden Plätzen einschalte.

Was die Citate bei den einzelnen Arten anbelangt, muss ich auf den ungarischen Originaltext verweisen, hier werde ich nur diejenigen einschalten, die sich auf Formen der Clavulina Szabói Schichten beziehen, da deren Beschreibungen von HANTKEN ausser in der ungarischen Original-Abhandlung auch in deutscher Sprache in den Mittheilungen aus dem Jahrbuche der kön. ung. geolog. Anstalt erfolgte.

*

Beschreibung der Foraminiferen.

1. *Cyclammina placenta* Rss. sp.

1875. Haplophragmium acutidorsatum HANTKEN. Die Fauna der Clavulina Szabói Schichten. Mittheilungen aus dem Jahrb. der kön. ung. geol. Anst. IV. Bd. p. 12, Taf. I., Fig. 1.

Der Durchmesser des Schale ist kaum 0·5 Millim.

2. *Cyclammina latidorsata* BORN. sp.

1875. Haplophragmium rotundidorsatum HANTKEN. l. c. p. 12, Taf. I., Fig. 2.

---

* Eine Vorstadt Ofen's.

** Report on the Foraminifera collected by H. M. S. Challenger during the Years 1873—76. Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. London, 1884. Zoology. Vol. IX.; p. 60.

Digitized by Google

Der Durchmesser der Schale 0·7 Millim. entspricht den der Exemplare des deutschen Septarienthones.

3. *Textularia budensis* Hantk.

1875. Textilaria budensis Hantken. l. c. p. 67, Taf. XV., Fig. 1.

Ein Exemplar.

4. *Textularia elongata* Hantk.

1875. Textilaria elongata Hantken. l. c. p. 67, Taf. XV., Fig. 3.

Ein Exemplar.

5. *Bigenerina capreolus* d'Orb. sp.

1875. Textilaria subflabelliformis Hantken. l. c. p. 66, Taf. XV.. Fig. 2.
1875. Schizophora hæringensis Gümb. Hantken. l. c. p. 68, Taf. VII., Fig. 3.

Zwei ausgewachsene Exemplare. Die im Kleinzeller Tegel vorkommende Textilaria subflabelliformis Hantken ist auch nur eine Jugendform dieser Art, ebenso wie die Textilaria flabelliformis Gümb.

6. *Gaudryina Reussi* Hantk.

1875. Gaudryina Reussi Hantken. l. c. p. 14, Taf. I., Fig. 5.

Die Kammern sind etwas aufgeblasen, wodurch die Näthe zwischen ihnen vertieft liegen. Die Länge der grösseren Schale beträgt 0·5 Millim.

7. *Clavulina communis* d'Orb.

1875. Clavulina communis d'Orb. Hantken. l. c. p. 18.

Selten. Die Länge der Exemplare ist beinahe 1 Millim.

8. *Clavulina Szabói* Hantk.

1875. Clavulina Szabói Hantken. l. c. p. 15, Taf. I., Fig. 9.

Die Länge unserer Exemplare stimmt besser überein mit der, welche die ihr nahestehende Clavulina triquetra Reuss (Die fossilen Foraminiferen, Anthozoen und Bryozoen von Oberburg in Steiermark. Denkschr. der kais. Akad. der Wiss. Wien. XXIII. Bd. I. Abt. p. 6, Taf. I. Fig. 1) besitzt.

Digitized by Google

9. *Bulimina elongata* d'Orb.

1875. Bulimina elongata d'Orb. Hantken. l. c. p. 61, Taf. X., Fig. 7.

Häufig.

10. *Bulimina socialis* Born.

Nicht selten.

11. *Bulimina truncana* Gümb.

1875. Bulimina truncana Gümb. Hantken. l. c. p. 61, Taf. VII., Fig. 5.

Sie gehört zu den häufigsten Formen der Fauna. Den Aeusseren nach stimmt sie ganz mit der von Hantken gegebenen Abbildung überein. Der Ansicht Brady's, nach welcher die Gümbel'sche Form mit Bulimina Buchiana d'Orb zu vereinen wäre, die von Hantken mit diesen Namen bezeichnete, aber für eine neue Art zu betrachten wäre, kann ich nicht beipflichten.

12. *Bolivina Beyrichi* Rss.

1875. Bolivina Beyrichi Rss. Hantken. l. c. 64, Taf. VII., Fig. 11.

Hierher rechnete ich nur drei Exemplare mit glatten Rand.

13. *Bolivina Beyrichi* Rss. *var. alata* Seg.

1875. Bolivina Beyrichi Rss. var. carinata Hantken. Auf der zur VII. Taf. gehörenden Tafelerklärung unter Fig. 12.

Diese Form gehört zu den weniger seltenen.

14. *Bolivina dilatata* Rss.

Häufig. Ganz ident mit den Exemplaren aus den oberen Tertiärschichten.

15. *Bolivina pusilla* Schwag.

Die Zahl der Rippen ist bei unseren Exemplaren gering.

16. *Bolivina nobilis* Hantk.

1875. Bolivina nobilis Hantken. l. c. p. 65, Taf. XV., Fig. 4.

Selten.

17. *Bolivina pectinata* Hantk.

1875. Vulvulina pectinata Hantken. l. c. p. 68, Taf. VII., Fig. 10.

Digitized by Google

Von den zwei Exemplaren ist der Rand des einen nicht gezähnt.

18. *Bolivina reticulata* Hantk.

1875. Bolivina reticulata Hantken. l. c. p. 65, Taf. XV., Fig. 6.

Die Breite der vier Exemplare ist sehr verschieden.

19. *Bolivina semistriata* Hantk.

1875. Bolivina semistriata Hantken. l. c. p. 65, Taf. VII., Fig. 13.

Sehr selten.

20. *Bolivina amygdalaeformis* Brady.

Zwischen dieser bei den Philippinen, den Admiralsinseln und in der Torres Strasse noch heutigen Tages lebenden Form und zwischen der unseren liegt die sichtbare Differenz nur in der Anordnung der die Schalen zierenden Rippen, indem nämlich diese bei ersteren mehrfach verzweigt sind, ordnen sie sich bei unseren zwei Exemplaren regelmässiger aneinander.

21. *Pleurostomella alternans* Schwag.

1875. Pleurostomella eocæna Gümb. Hantken. l. c. p. 44, Taf. XIII., Fig. 17.

Ein 0·5 Millim. langes Exemplar im Jugendzustand.

22. *Pleurostomella acuta* Hantk.

(Taf. III, Fig. 1.)

1875. Pleurostomella acuta Hantken. l. c. p. 44, Taf. XIII., Fig. 18.

Unser Exemplar ist nur aus fünf Kammern gebildet, obwohl in der Original-Abhandlung deren sieben erwähnt sind, ausserdem zieht sich die vorletzte Kammer bis zum unteren Rande der mondförmigen Oeffnung hinauf, wogegen auf der Abbildung von dieser Art die Septalfläche von unserer ganz verschieden gebildet erscheint. Die anderen Charaktere unserer Schale stimmen aber gänzlich mit denen der Beschreibung überein. (Auctor hebt hervor, dass die zur Originalbeschreibung beigefügte Zeichnung der Wirklichkeit nicht entsprechend sei.)

Digitized by Google

23. *Cassidulina oblonga* Rss.

Unsere Exemplare stimmen mit denen in den jungtertiären Schichten vorkommenden überein. Ihre Schalen sind nie so rund, wie die der Cassidulina crassa d'Orb., mit welcher Brady (1884. Brady l. c. p. 429) diese Art vereinigt.

24. *Cassidulina Brady* Norm. (Mnscript.)

Ein Exemplar der kurzen aber breiten Varietät dieser jetzt lebenden Form.

25. *Cassidulina subglobosa* Brady.

Selten. Ist nahe mit Cassidulina oblonga Rss. verwandt, ihre beinahe kugelige Gestalt trennt sie aber genügend.

26. *Cassidulina inexculta* n. sp.

(Taf. III, Fig. 2.)

Das Gehäuse ist beinahe kugelrund, nur auf den beiden Seitenflächen etwas zusammengedrückt, besonders an der Stelle, wo die Kammern in einem Punkte zusammenstossen. Sichtbare Kammern sind fünf auf jeder Seite, zwischen je zweien schieben sich die kleinen anscheinend dreieckigen Enden der Kammern von der andern Seite ein. Die Nähte sind kaum vertieft. Die halbmondförmige Oeffnung ist verhältnissmässig gross, indem sie beinahe die ganze Breite der Septalfläche der letzten Kammer einnimmt.

Der grösste Durchmesser der Schale ist 0·4 Millim.

Die äussere Form unseres Exemplares erinnert an Cassidulina subglobosa Brady, von welcher sie aber durch die Form ihrer Oeffnung verschieden ist, letztere ist dieselbe wie sie Pullenia obliqueloculata Parker & Jones besitzt (1884. Brady. l. c. p. 618, Pl. LXXXIV. fig. 16—20) mit welcher aber, anderer charakterisirenden Eigenschaften wegen, unsere Form nicht vereinbar ist.

27. *Chilostomella ovoidea* Rss.

Gehört zu den häufigeren Formen. Bei meinen Exemplaren zieht sich die Naht der letzten Kammer auf der entgegengesetzten

Digitized by Google

Seite von der Mündung etwas tiefer hinab als dies bei Reuss's Abbildung angegeben ist, aber die Formen sind auch viel bauchiger, als das, welches Hantken aus den Schichten der Clavulina Szabói abbildet und welches er mit Chilostomella cylindroides Rss. identificirt.

28. *Chilostomella Czižeki* Rss.

Häufig. Trotzdem dass Brady (1884. Brady. l. c. p. 436.) sowohl diese, wie auch andere zu dieser Gattung gehörende Arten alle zur Chilostomella ovoidea Rss. stellt, trenne ich diese von der früheren durch ihr abweichendes Aeusseres leicht erkennbare Form.

29. *Chilostomella eximia* Frnzn.

(Taf. III, Fig. 3.)

Die Gesammtform des Gehäuses entspricht nahezu einem Rotations-Ellipsoid, deren Durchmesser im Verhältnisse 3 zu 5 stehen. Die letzte Kammer nimmt an der Stelle, wo sie die Mündung trägt, beinahe die ganze, auf der ihr entgegengesetzten Seite hingegen nur dreiviertel der Länge der Schale ein. Die Naht ist nicht sehr vertieft, immerhin aber gut sichtbar. Die runde Mündung sitzt auf einen sehr kurzen röhrenförmigen Fortsatz. Der Rand der Mündung ist wulstartig verdickt.

Die Länge der Schale beträgt 0·75 Millim.

Unsere Art gleicht, wie ich dies in meiner Abhandlung «Pleiona n. gen. unter den Foraminiferen und über Chilostomella eximia n. sp. Természetrajzi füzetek Budapest, XI. Bd. p. 204» erwähnte, in ihrem Aeusseren der Chilostomella ovoidea Rss., von welcher sie sich durch die runde Mündung unterscheidet. In dieser Hinsicht stimmt sie überein mit der Chilostomella cyclostoma, welche Rzehak (Rzehak. Die Foraminiferen des kieseligen Kalkes von Nieder-Hollabrunn und des Melettamergels der Umgebung von Bruderndorf in Niederösterreich. Ann. des k. k. naturh. Hofmuseums. Wien. 1888, III. Bd. p. 258, Taf. XI. Fig. 1) aus dem Kalksand von Nieder-Hollabrunn beschrieb, ohne aber mit dieser andere übereinstimmende Merkmale zu besitzen.

Digitized by Google

30. *Lagena laevis* Montagu sp.

Das eine meiner Exemplare stimmt mit dem überein, welches Reuss in der Abhandlung «Die Foraminiferen-Familie der Lagenideen. Sitzungsb. der kais. Akademie der Wiss. Wien. 46 Bd. I. Abt. p. 321» auf Tafel I. unter Figur 15 abbildete, das zweite mit dem auf Tafel II. unter Figur 16 abgebildeten.

31. *Lagena marginata* Will. *var. tricarinata* Rss.

Sehr selten.

32. *Lagena emaciata* Rss.

1875. Lagena emaciata Rss. Hantken. l. c. p. 21.

Die Höhe der Schale zu deren Breite ist bei meinem Exemplar etwas kleiner als dies die Abbildung dieser Art wiedergiebt.

33. *Lagena geometrica* Rss.

1875. Lagena geometrica Rss. Hantken. l. c. p. 22, Taf. XII., Fig. 8.

Unser Exemplar stimmt mit der runden von Hantken abgebildeten Form dieser Art überein.

34. *Lagena radiato-marginata* Park. & Jon.

Ich traf von den breiten Formen dieser gleichfalls fossil und auch lebend bekannten Art zwei Exemplare an.

35. *Fissurina alata* Rss.

(Taf. III, Fig. 4.)

Eine fast kreisrunde, oben kaum merklich zugespitzte, wenig gewölbte Form dieser im Umrisse grossem Wechsel unterworfenen Art. Der flügelartige Saum der Schale ist verhältnissmässig breit.

Der Durchmesser der Schale beträgt 0·25 Millim.

Brady vereinigt diese Art, sowie Fissurina carinata Rss., Oolina compressa d'Orb. und mehrere andere mit Lagena marginata Walk. sp., ein Vorgehen, welchem ich nicht beipflichten kann, da einesteils der flügelartige Randsaum unserer Art, wie dies auch schon Reuss hervorhebt, sie von der scharfgekielten Fissurina carinata gut scheiden lässt, andernteils ihre spaltförmige Mündung

Digitized by Google

mit der runden der Lagena marginata doch nur schwer in Einklang zu bringen ist.

36. *Fissurina carinata* Rss.

Der Umriss beider Exemplare ist breit eiförmig.

37. *Glandulina laevigata* d'Orb. *var. elliptica* Rss.

Unser Exemplar gehört zu den Formen, welche Reuss zuerst als selbstständige Art unter dem Namen Glandulina elliptica beschrieb.

38. *Glandulina obtusissima* Rss.

Gehört zu den schlankeren Formen.

39. *Nodosaria rudis* d'Orb.

Ein Bruchstück mit nur zwei Kammern, welches aber sehr deutlich die diese Art charakterisirenden Merkmale zeigt.

40. *Nodosaria acuticauda* Rss.

Die Nähte der jüngsten Kammer dieser nicht seltenen Art liegen etwas tief, wodurch die einzelnen Kammern runder erscheinen. Ihre andern Merkmale stimmen aber mit denen der Formen aus den deutschen Septarienthon überein.

41. *Nodosaria Benningseni* Rss.

Stimmt ganz mit der von Reuss unter obigem Namen beschriebenen Form überein. Das zu eruiren, ob diese Form nur eine verkürzte der Dentalina consobrina d'Orb. (1846. d'Orbigny. Die fossilen Foraminiferen des tertiären Beckens von Wien, Paris. p. 46, Taf. II., Fig. 1—3) sei, ist nach dem einzig gefundenen Exemplar unmöglich.

42. *Nodosaria indifferens* Rss.

Ein Exemplar mit fünf Kammern.

43. *Nodosaria Ludwigi* Rss.

Zwischen dieser und der Nodosaria budensis Hantk. (1875. Hantken. l. c. p. 28, Taf. II., Fig. 10.) liegt der Unterschied nur in

Digitized by Google

der relativen Grösse der embryonalen Kammer. Bei unserem Exemplar ist diese kleiner als die ihr folgende.

44. *Nodosaria costulata* Rss.

Ein Bruchstück mit zwei Kammern, deren Formen, wie auch ihre Verzierungen mit denen der angeführten Art übereinstimmen.

45. *Nodosaria mucronata* Neug.

Ein Exemplar mit fünf relativ hohen Kammern.

46. *Nodosaria subtilis* Neug.

1875. Dentalina subtilis Neug. Hantken. l. c. p. 33, Taf. III., Fig. 13.

Nur ein Exemplar.

47. *Nodosaria Reitzi* Hantk.

1875. Dentalina Reitzi Hantken. l. c. p. 33, Taf. XIII., Fig. 6.

Mein Exemplar, von welchem die jüngsten Kammern abgebrochen zu sein scheinen, hat nur drei ältere kleinere und zwei grössere, länglich ovale. Die gerundete Embryonalkammer ist grösser, als die ihr folgenden zwei.

Die Länge der Schale misst etwas über 0·5 Millim.

48. *Nodosaria callidula* n. sp.

(Taf. III, Fig. 5.)

Diese 1 Millim. lange, wenig gebogene Schale ist aus fünf Kammern gebildet, von denen die erste sehr langsam in eine lange Spitze übergeht und deren Dimensionen grösser sind, als der ihr folgenden. Von letzterer nimmt die Schale aufwärts nur sehr wenig zu und schliesst mit der grössten, schief ovalen, deren Mündung sich auf einem beinahe dorsalen, kurzen gestrahlten Höcker befindet. Die einzelnen Kammern sind höher als breit. Die flachen Nähte sehr schief, die jüngeren Kammern auf der Bauchseite stärker gewölbt, als auf der Rückenseite.

Obwohl die Verwandtschaft dieser Art mit der Dentalina subulata Neug. (1856. Neugeboren. Die Foraminiferen aus der Ordnung der Stichostegier von Ober-Lapugy in Siebenbürgen.

Digitized by Google

Denkschr. der kais. Akad. der Wiss. Wien. XII. Bd., II. Abt. p. 84, Taf. III. Fig. 13.) nicht in Abrede gestellt werden kann, muss, wenn wir auch die verschiedenen Längen der Schalen nicht in Betracht ziehen, doch von einer Vereinigung mit dieser abgesehen werden, da bei unserer die Kammerzahl viel geringer, die Höhe der sie bildenden Kammern viel gleichmässiger, die Spitze der letzten Kammer, woran die Mündung sich befindet, viel stumpfer ist.

49. *Nodosaria commemorabile* n. sp.

(Taf. III, Fig. 6.)

Die Schale ist stark gebogen, 0·8 Millim. lang, nach abwärts sich kaum verschmälernd und stumpf endigend. Das einzig vorhandene Exemplar zählt drei Kammern, wovon die erste rund, die folgenden mehr elliptisch sind. Die einzelnen Kammern reihen sich mit breiter Basis aneinander und sind am Rücken, als auch auf der Bauchseite ziemlich gleichmässig gewölbt. Die Nähte mässig tief. Die letzte, grösste Kammer zieht sich zu einer ungestrahlten Mündung zusammen.

Am nächsten zu ihr steht Nodosaria inflexa Rss. (1866. Reuss. Die Foraminiferen, Anthozoen und Bryozoen des deutschen Septarienthones. Denkschr. der kais. Akad. der Wiss. Wien. XXV. Bd. p. 131, Taf. 2, Fig. 1.), welche aber viel mehr Kammern besitzt und schlanker ist.

50. *Nodosaria egregia* n. sp.

(Taf. III, Fig. 7.)

Die gerade Schale ist aus 7—9 sehr wenig gewölbten, an Breite kaum zunehmenden Kammern gebildet, welche mit breiter Basis zusammengewachsen, aneinder gereiht sind und deren Höhen gegen die Breiten mit Ausnahme der beiden Endkammern immer zurückbleiben. Die erste Kammer ist am unteren Ende gerundet und nach oben etwas vorgezogen, die letzte ovale viel höhere als breite verdünnt sich in einen Hals, dessen Rand auswärts gebogen, wodurch die Mündung mit einer Wulst umgeben zu sein scheint.

Die Länge der Schale beträgt 1 Millim.

Digitized by Google

51. *Nodosaria facile* n. sp.

(Taf. III, Fig. 8.)

Diese 0·7 Millim. lange Art besteht nur aus zwei Kammern, welche höher als breit, untereinander aber ziemlich gleich gross sind. Von diesen ist die erste im unteren Teile kugelig, im oberen gegen den Rücken zu ausgezogen. Ebenso die zweite jüngere, deren gegen den Rücken gelegene Spitze die verlängerte gestrahlte Mündung trägt. Die Kammernähte stehen sehr schief gegen die Wachstumsrichtung.

Sie erinnert an den Anfangsteil der Dentalina obliquata Rss. (1863. Reuss. Beiträge zur Kenntniss der tertiären Foraminiferen-Fauna. (Zweite Folge.) Sitzungsb. der kais. Akad. der Wiss. Wien. XLVIII. Bd., I. Abt., p. 46, Taf. II., Fig. 25.), ist aber beinahe ebenso lang, wie diese, welche von 4—5 Kammern zusammengesetzt ist.

52. *Nodosaria* sp.

Eine kleine 0·7 Millim. lange, wenig gebogene Art, deren zwei letzte Kammern an die der Dentalina inornata d'Orb. (1846. d'Orbigny. l. c. p. 44, Taf. I., Fig. 50, 51) erinnern. Die Verteilung und Form der übrigen ist aber durch den misslichen Erhaltungszustand der Schale nicht erkennbar und somit eine nähere Bestimmung derselben unmöglich.

53. *Nodosaria* sp.

Eine aus drei kugeligen Kammern gebildete Schale. Die Kammern sind mit breiter Basis aneinander gewachsen. Die eine Endkammer ist grösser, als die andern. Es ist wahrscheinlich, dass dies ein Jugendexemplar jener Form ist, welche Hantken in der Beschreibung der Fauna der Clavulina Szabói Schichten auf Tafel XII. unter Figur 18 abbildet, die aber unbenannt blieb. Die Länge der Schale ist 1 Millim.

54. *Nodosaria* sp.

Drei Kammern vom Anfangsteil einer Schale, die älteste ist rund und grösser, als die ihr folgende, diese ist länger und ellip-

Digitized by Google

tisch. Die Breite der dritten stimmt mit der der ersten überein, überbietet aber die zweite der Länge nach. Es ist nicht unmöglich, dass wir es mit einer Form der Nodosaria calomorpha Rss. (1866. Reuss. l. c. p. 129, Taf. I., Fig. 15—19) zu tun haben. Die Länge des Bruchstückes beträgt 1 Millim.

55. *Nodosaria* sp.

Die drei jüngsten Kammern einer Schale. Die einzelnen Kammern sind kugelig und sitzen mit breiter Basis auf einander. Die letzte Kammer mündet in einen langen, an seinem Ende verdickten Schnabel, wie das bei Nodosaria latejugata Gümb. (1868. Gümbel. Beiträge zur Foraminiferenfauna der nordalpinen Eocängebilde. Ahhandl. der königl. bayer. Akad. der Wiss. München. II. Cl. X. Bd. II. Abt. p. 619, Taf. I. Fig. 32) vorzukommen pflegt. Das Bruchstück ist hedeutend länger als 1 Millim.

56. *Pleiona princeps* Frnzn.

(Taf. III, Fig. 9.)

1889. Pleiona princeps Franzenau. Pleiona n. gen unter den Foraminiferen und über Chilostomella eximia n. sp. Természetrajzi Füzetek. Budapest, XI. Bd., p. 203.

Zwei Kammern setzen die Schale zusammen, wovon die Embryonalkammer beiläufig ein Rotationsellipsoid vorstellt, dessen längere und zugleich Rotationsaxe senkrecht zur Wachstumsrichtung steht, die jüngere hingegen in einer Richtung plattgedrückt ist und die erstere mit zwei in einer Ebene gelegenen Armen halb umfasst. Die Naht zwischen beiden ist bogenförmig. Die jüngere Kammer zieht sich im oberen Teile zu einer ziemlich langen, im Querschnitt runden Röhre zusammen, welche die Mündung der Schale trägt. Sechs Rippen verlaufen über die Schale, zwei davon über die Mitten der plattgedrückten Teile der jüngeren Kammer und in ihrer Verlängerung über der Embryonale. Die anderen vier stehen zu den erwähnten symmetrisch gestellt auf je einer Seite. Alle vereinen sich zu einem kurzen centralen Stachel am unteren Ende der älteren Kammer.

Die Höhe der Schale ist 0·5 Millim.

Digitized by Google

57. *Frondicularia tenuissima* Hantk.

1875. Frondicularia tenuissima Hantken. l. c. p. 43, Taf. XIII., Fig. 11.

Das eine Exemplar ist mit Ausnahme des Anfangsteiles ganz und endet in eine scharfe Spitze, das zweite ist ein Bruchstück aus der Mitte einer Schale.

58. *Marginulina tumida* Rss.

(Taf. IV, Fig. 1.)

Ein Exemplar meines Materials vereinige ich geradezu mit dieser in ihren Aeusseren so veränderlichen Art. Die Anfangskammer meiner Schale ist spitz und nach vorne gebogen, im übrigen Teil ist sie aber ziemlich gerade. Die Zahl der Kammern, welche die Schale zusammensetzen, ist vier. Ihre Höhen sind mit Ausnahme der der jüngsten, die verhältnissmässig um vieles höher ist, als die ihr vorgehenden, nur wenig zunehmend.

Die Nähte verlaufen schräg und liegen tief. Die mehr gegen den Rücken gekehrte Mündung ist gestrahlt. Der Querschnitt der Schale ist rund, die Länge 1 Millim.

59. *Marginulina pediformis* Born.

1875. Marginulina pediformis Born. Hantken. l. c. p. 45; Taf. IV, Fig. 12, 13.

Entsprechend den von Hantken abgebildeten Formen. Brady vereinigt sie mit Marginulina glabra d'Orb. (1884. Brady l. c. p. 527.)

60. *Marginulina subbulata* Hantk.

1875. Marginulina subbulata Hantken. l. c. p. 46; Taf. IV, Fig. 9, 10. Taf. V, Fig. 9.

Selten.

61. *Vaginulina* sp.

Das 1·5 Millim. lange Bruchstück, gehört wie es scheint einer schmalen Schale an, an der im Ganzen nur fünf Kammern vorhanden sind. Der Rückenrand ist etwas gebogen. Das stark zusammengedrückte Gehäuse ist im Querschnitt schmal elliptisch. Die beim Wachsen an Breite gewinnenden an Höhe verlierenden Kammern biegen sich sehr tief gegen den Bauchrand herab. Die zwischen

Digitized by Google

ihnen verlaufenden Nähte sind gut sichtbar. Die Mündung, soweit sie erhalten, stellt eine lange Röhre dar.

62. *Cristellaria calcar* Linné *var. cultrata* Montf.

1875. Robulina calcar Linné cultrata Montf. Hantken. l. c. p. 55.

Es wurde dieser Namen zur Bezeichnung derjenigen Formen angewendet, welche Reuss unter ihm zusammenfasste.

63. *Cristellaria vortex* Fichtl & Moll.

Eine ganz übereinstimmende Form mit derjenigen, welche durch Reuss (1886. Reuss l. c. p. 146) auf Tafel III, Fig. 21 abgebildet wurde.

64. *Cristellaria angustimargo* Rss.

Stimmt besser mit den Formen überein, welche Bornemann (1855. Bornemann. Die mikroskopische Fauna des Septarienthones von Hermsdorf bei Berlin. Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. VII. Bd. p. 332; Taf. XIV, Fig. 6, 7.) wiedergibt. An einigen der Exemplare scheinen die den Nähten entsprechenden Leisten zu fehlen.

65. *Cristellaria deformis* Rss.

Zwei Exemplare aus verschiedenen Entwickelungsstadien.

66. *Cristellaria dimorpha* Rss.

Sehr selten.

67. *Cristellaria incompta* Rss.

Sehr selten.

68. *Cristellaria limbosa* Rss.

1875. Robulina limbosa Rss. Hantken. l. c. p. 57, Taf. VI, Fig. 11.

Drei typische Exemplare.

69. *Cristellaria simplicissima* Rss.

Ein aus drei Kammern zusammengesetztes Jugendexemplar dieser Art.

Digitized by Google

70. *Cristellaria limbata* Born.

Ist die häufigste unter den Cristellarien.

71. *Cristellaria bufo* Stache.

Unsere Exemplare unterscheiden sich von den Abbildungen dieser Art nur durch die weniger angeschwollene Nabelstelle. — Selten.

72. *Cristellaria ornata* Hantk.

1875. Cristellaria ornata Hantken. l. c. p. 54, Taf. XIII, Fig. 19.

Nur ein Exemplar.

73. *Cristellaria propinqua* Hantk.

1875. Cristellaria propinqua Hantken. l. c. p. 52, Taf. V, Fig. 4.

Wie die vorige.

74. *Cristellaria spoliata* n. sp.

(Tafel IV, Figur 2.)

Das langgestreckte Gehäuse ist im Querschnitt oval, in seinem Anfangsteil etwas nach vorwärts gebogen, der andere grössere, in seiner ganzen Länge gleichbreite Teil gerade. Letzterer ist aus vier schrägen Kammern zusammengesetzt, deren Nähte nur schwach sichtbar sind. Von diesen verlaufen die drei obersten untereinander parallel, die vierte hingegen im Winkel zu den übrigen. In dem nach vorne gebogenen Teile sind keine Nähte wahrnehmbar. Die letzte, grösste Kammer ist höher als breit, ihre Septalfläche gewölbt. Die beinahe rückenständige Mündung ungestrahlt. Die der letzten vorangehenden zwei Kammern sind breiter als hoch.

Länge der Schale 0·9 Millim.

Die ihr nächste Form ist Marginulina Parkeri Rss. (1862. Reuss. Die Foraminiferen des norddeutschen Hils und Gault. Sitzungsb. der kais. Akad. der Wiss. Wien; XLVI. Bd.; I. Abth.; p. 59, Taf. V, Fig. 14) aus der Kreide Braunschweig's, bei welcher aber der Bauchrand gekerbt ist und die Nähte tief liegen.

Digitized by Google

75. *Cristellaria* sp.

Die Schale ist rund, zusammengedrückt, mit einem gerundeten Rücken, welche ihrem Aeusseren nach lebhaft an Robulina austriaca d'Orb. erinnert. Die Erhaltungsweise der Schale ist aber in fernerem so unvollkommen, dass weder die Lage der Kammerscheiden noch das Vorhandensein der vielleicht auftretenden Nabelscheibe constatirt werden kann, wodurch eine nähere Bestimmung eben unmöglich ist.

76. *Cristellaria* sp.

Eine ovale, wenig gewölbte, am unteren Ende gerundete, am oberen gespitzte, am Rücken scharfwinkelige, an der Spitze der letzten Kammer mit Strahlen versehene Mündung tragende Schale, welche aber in fernerem keine anderweitige Vergleichung erlaubt.

77. *Cristellaria* sp.

Eine runde, am Rande gekielte, seitlich zusammengedrückte Form mit zehn Kammern, bei welcher die Kammerscheidewände aussen durch gebogene Nahtrippchen gekennzeichnet sind. Die seitliche Ansicht erinnert an Cristellaria osnabrugensis v. M. (1866. Reuss l. c. p. 149, Taf. IV. Fig. 7.) die aber einen fünfmal grösseren Durchmesser besitzt als unsere.

78. *Cristellaria* sp.

Der Cristellaria siddaliana Brady (1884. Brady l. c. p. 541, Pl. XLVIII, Fig. 5—9) dem äusseren Umriss nach gleichend, deren nähere Bestimmung aber wegen dem mangelhaften Erhaltungszustand der Schale nicht durchgeführt werden kann.

79. *Flabellina budensis* Hantk.

1875. Flabellina budensis Hantken. l. c. p. 44, Taf. IV, Fig. 17.

Bruchstücke vom Anfangsteile dreier Schalen.

80. *Polymorphina acuta* Roemer.

Die Form unseres Exemplares entspricht der Globulina minima Born.

Digitized by Google

81. *Polymorphina problema* d'Orb. *var. deltoidea* Rss.

1875. Polymorphina problema d'Orb. var deltoidea Rss. Hantken. l. c. p. 59, Taf. VIII, Fig. 3.

Unsere vier Exemplare gehören zu den kurzen Formen, deren unterer Teil beinahe gerade ist, wie solche Hantken beschrieb.

82. *Uvigerina pygmaea* d'Orb.

1875. Uvigerina pygmaea d'Orb. Hantken. l. c. p. 62, Taf. VII, Fig. 4.

Die Schalen der häufigen Art sind entweder langgezogen oder kurz breit, dementsprechend ihr unteres Ende bald spitz, bald stumpf.

83. *Uvigerina angulosa* Will.

Die kaum 0·5 Millim. langen Exemplare dieser Art haben auf ihrer Oberfläche nur wenige Rippen.

84. *Uvigerina gracilis* Rss.

1875. Uvigerina farinosa Hantken. l. c. p. 63. Taf. VII, Fig. 6.

Im Vergleich zur Uvigerina pygmaea d'Orb. minder häufig. Die Schalenoberfläche ist nur rauh und hat keine Stacheln wie die Uvigerina asperula Cz. (1847. Czjzek. Beitrag zur Kenntniss der fossilen Foraminiferen des Wiener Beckens. Haidinger's Naturw. Abhandl. II. Bd., p. 146, Taf. XIII, Fig. 14, 15), mit welcher sie Brady (1884. Brady l. c. p. 578) vereinigt. Ident mit ihr ist die Uvigerina farinosa Hantken.

85. *Uvigerina semistriata* Rss.

Diese sehr seltene Form unterscheidet sich sehr gut von der ihr verwandten Uvigerina pygmaea d'Orb.

86. *Sagrina clavata* n. sp.

(Tafel IV, Figur 3.)

Der spiralgebaute Anfangsteil der Schale beträgt etwas über ein Drittel der ganzen Länge der Schale; den nodosarienartig gebauten bilden drei, selten vier durch ziemlich tief liegende Nähte geschiedene, mit breiter Basis aneinander gewachsene Kammern,

Digitized by Google

deren letzte beinahe kugelförmige wesentlich breiter ist als die ihr vorangehende. Mit Ausnahme des Scheitels der letzten Kammer, wo sich auch die runde Mündung befindet, ist die ganze Schale mit feinen Längsrippen bedeckt.

Die Gesammtlänge der Schale beträgt kaum 0·5. Millim.

Häufig.

Dass über die Gattung unserer Form kein Zweifel obwalten möge, verfertigte ich von zwei Exemplaren Dünnschliffe, welche, wie dies bei den Schalen auch von Aussen sichtbar ist, den Unterschied zwischen den oberen und unteren Teilen der Gehäuse noch deutlicher zeigen. Den einen der Dünnschliffe gebe ich in einer schematischen Abbildung wieder.

Brady (1884. Brady l. c. p. 584; Pl. LXXV, Fig. 25) zeichnet als Sagrina clavata Schwag. eine von dieser entschieden verschiedene Art ab, welche unserer nahe steht, deren nodosarienartig gebauter Teil aber verhältnissmässig länger ist.

87. *Globigerina bulloides* d'Orb.

1875. Globigerina bulloides d'Orb. Hantken. l. c. p. 69, Taf. VIII, Fig. 2.

Eine der häufigsten Formen dieser Örtlichkeit.

88. *Globigerina regularis* d'Orb.

Häufig.

89. *Globigerina triloba* Rss.

1875. Globigerina triloba Rss. Hantken. l. c. p. 69, Taf. VIII, Fig. 1.

Ist auch eine der häufigsten Arten.

90. *Pullenia sphaeroides* d'Orb.

1875. Pullenia bulloides d'Orb. Hantken. l. c. 59, Taf. X, Fig. 9.

Ihrer Form und Grösse nach stimmen sie mit denen aus dem Wiener Becken beschriebenen Exemplaren überein.

91. *Pullenia compressiuscula* Rss.

Zur Bezeichnung dieser Art wurde der von Reuss (1866. Reuss l. c. p. 150) vorgeschlagene Name gebraucht, da die Kammerzahl bei einem Exemplar 4, bei den andern 6 beträgt, wodurch der frühere Name quinqueloba unanwendbar wäre.

Digitized by Google

92. *Sphaeroidina austriaca* d'Orb.

1875. Sphaeroidina austriaca d'Orb. Hantken. l. c. p. 62, Taf. X, Fig. 4.

Ein Exemplar, dessen Mündung verdeckt ist.

93. *Discorbina planorbis* d'Orb.

In der Gesellschaft von vielen im oberen Teil kegelförmigen Exemplaren kommen auch einige beinahe ganz flache vor. Letztere halte ich als auf mechanischem Wege modificirte, da an einigen der Einfluss des Druckes ganz deutlich sichtbar ist.

94. *Discorbina simplex* d'Orb.

Als einzigen Unterschied zwischen den Exemplaren dieser Örtlichkeit und denen aus dem tertiären Becken Wiens muss hervorgehoben werden, dass bei unseren der Mittelteil der oberen Seite nicht hervorragt, ein Merkmal, welches aber auch für die Formen aus den jung tertiären Schichten nicht beständig ist.

95. *Discorbina* sp.

Da der Erhaltungszustand dieser Art, welche nur in einem Exemplare vorhanden, ein sehr mangelhafter ist, muss von einer näheren Bestimmung abgesehen werden. Im Folgenden seien nur jene Charaktere derselben angeführt, welche die Verwandtschaft zu der von ihr am nächsten stehenden Discorbina orbicularis Terquem sp. (1884. Brady l. c. p. 647, Pl. LXXXVIII, Fig. 4—8) besonders zeigen. Der Umriss der Schale weicht nur sehr wenig von der kreisrunden Form ab. Die Oberseite ist um ein beträchtliches höher als die Nabelseite, welche vier Kammern bilden, von denen die letzte, wenigstens ein Drittel der Schale einnimmt. Auf dieser Seite sind die Kammern etwas aufgebläht. Der Nabel liegt vertieft. Auf der Spiralseite besitzen die Kammern die Formen von Kreissegmenten, deren Nähte verdickt sind. Der Umriss der Schale ist mit einer durchscheinenden Leiste eingefasst. Der Durchmesser der Schale ist kaum 0·25 Millim.

96. *Truncatulina lobatula* Walk. & Jac. sp.

Häufig. — Der Rand meiner Exemplare ist scharf.

Digitized by Google

97. *Truncatulina communis* Roem.

Selten.

98. *Truncatulina austriaca* d'Orb.

Das Exemplar gehört zu den Vielkammerigen.

99. *Truncatulina Ungeriana* d'Orb.

Die Mitte der Oberseite ist bei allen Exemplaren gekörnt.

100. *Truncatulina involuta* Rss.

(Tafel IV, Figur 4.)

Ein Exemplar identificire ich geradezu mit dieser Art, deren wesentliche Charactere, wie die Form und der Rand der Schale, die relative Höhe der Spiral- zur Nabelseite, die Mündung, die Poren besonders mit denen in der Beschreibung der Formen von Maastricht angeführten übereinstimmen. Die anführbaren Unterschiede beschränken sich nur auf den Nabel und auf die Stärke der Nähte auf der Nabelseite. Ersterer ist bei unserem Exemplar etwas grösser, letztere mit Ausnahme der drei ersten, welche gleich stark sind, viel schwächer, im älteren Teile sogar ganz verwischt.

Der Durchmesser des Exemplares ist etwas über 0·5 Millim.

101. *Truncatulina Roemeri* Rss.

1875. Truncatulina Roemeri Rss. Hantken. l. c. p. 70.

Sehr selten. Brady (1884. Brady l. c. p. 664) vereinigt diese Art mit der Truncatulina Ungeriana d'Orb.

102. *Truncatulina tenuissima* Rss.

1875. Truncatulina tenuissimia Rss. Hantken. l. c. p. 73.

Selten.

103. *Truncatulina eocaena* Gümb.

Sehr selten. — Die von Gümbel hervorgehobene Rauhigkeit der Schalenoberfläche kann auf ihre grossen Poren zurückgeführt werden.

Digitized by Google

104. *Truncatulina affinis* Hantk.

1875. Pulvinulina affinis Hantken. l. c. p. 78, Taf. X, Fig. 6.

Der Durchmesser unserer Exemplare ist kürzer als der aus dem oberen Teil der Clavulina Szabói Schichten beschriebenen Exemplaren.

105. *Truncatulina costata* Hantk.

1875. Truncatulina costata Hantken. l. c. p. 73, Taf. IX, Fig. 2.

Die gerade nicht selten vorkommenden Exemplare gehören zu denen mit grösserem Durchmesser.

106. *Truncatulina similis* Hantk.

1875. Pulvinulina similis Hantken. l. c. p. 78, Taf. X, Fig. 5.

Zwei Exemplare mit kleineren Durchmessern als die Budaujlaker.

107. *Truncatulina tenera* Brady.

Verwandt mit Rotalina umbonata Reuss (1851. Reuss. Ueber die fossilen Foraminiferen und Entomostraceen der Septarienthone der Umgegend von Berlin. Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. III. Bd. p. 75, Taf. V, Fig. 35), hat aber nie einen so scharfen Rand wie diese. In unserer Fauna ist sie eine der häufigsten Formen.

108. *Truncatulina* sp.

Eine in vieler Beziehung an Rotalina aculeata d'Orb. (1846. d'Orbigny l. c. 159, Taf. VIII, Fig. 25—27) erinnernde Art, indem ihr Gehäuse auch wie bei dieser auf der oberen Seite kaum, auf der unteren hingegen stark aufgetrieben und mit Höckern geziert ist. Aber der Mittelpunkt dieser Seite besitzt eine grosse, durchscheinende Nabelscheibe, der Rand der Schale ist nicht in Spitzen vorgezogen, sondern rund glatt und mit einer Leiste eingefasst.

Die letzten sechs Kammern der Oberfläche sind deutlich wahrnehmbar.

109. *Heterolepa Dutemplei* d'Orb.

Häufig.

Digitized by Google

110. *Heterolepa Girardana* Rss.

Bei den Exemplaren dieser häufigen Form ist die Mündung immer eine lange Spalte auf der inneren Seite der Septalfläche neben der vorletzten Windung.

111. *Heterolepa grosserugosa* Gümb.

Häufig. Unsere Exemplare stimmen mit jenen überein, welche Uhlig mit diesem Namen bezeichnete.

112. *Anomalina complanata* d'Orb.

Häufig.

113. *Anomalina ariminensis* d'Orb. sp.

1875. Truncatulina osnabrugensis v. M. Hantk. l. c. p. 73, Taf. IX, Fig. 4.

Sehr selten.

114. *Anomalina rudis* Rss.

Unsere Exemplare stimmen mit der Form überein, welche Hantken (1875. Hantken l. c. p. 74. Taf. X. Fig. 2) als Truncatulina granosa Gümbel anführt.

115. *Anomalina Weinkauffi* Rss.

Die letzte Windung meines Exemplares ist nur aus zehn Kammern gebildet, auf Grund dessen vereinige ich es mit der Anomalina Weinkauffi Rss., nicht aber mit der vielkammerigen Anomalina ammonoides Rss.

116. *Anomalina obtenebrata* n. sp.

(Tafel IV, Figur 5.)

Eine länglich runde, scheibenförmige Art, deren Nabelseite höher gewölbt ist als ihre Spiralseite. Der Rücken der Schale ist gerundet. Die Nabelseite mit einem punktförmigen Nabel, bildet nur der letzte Umgang, deren jüngste drei Kammern durch deutliche Nähte begrenzt sind, die diesen folgenden sind hingegen nur angedeutet oder aber ganz verwischt. Eben dasselbe Verhältniss zeigen auch die Kammer-Nähte des letzten Umganges der in der

Digitized by Google

Mitte vertieften Spiralseite, so dass ausser den jüngsten Kammern keine Verteilung der früheren, älteren angegeben werden kann. Die Septalfläche steht beinahe senkrecht, ist wenig gewölbt. Die Mündung ist eine Spalte, welche sich am Rücken mehr gegen die Nabelseite hinzieht. Die Schale ist grobporig mit Ausnahme der Septalfläche, welche porenlos zu sein scheint. Ob dies sich aber bewahrheiten wird, muss dahingestellt bleiben bis mehr Material zur mikroskopischen Uutersuchung der Schale vorhanden sein wird, da neben dem abgebildeten Exemplar nur noch ein verdrücktes vorhanden ist. Sollte sich meine Annahme in Betreff der Septalfläche bewahrheiten, würde dann unsere Art wahrscheinlich zur Gattung Heterolepa gezählt werden müssen.

Der Durchmesser des abgebildeten Exemplares ist 0·5 Millim.

Es ist die Möglichkeit vorhanden, dass unsere Form mit der GÜMBEL'schen Rotalia capitata (1868. GÜMBEL l. c. p. 653, Taf. II. Fig. 92) ident ist, da aber deren Abbildungen unter einander nicht übereinstimmen,* wie auch die Beschreibung mit den Abbildungen nicht in Einklang zu bringen ist,** sehe ich es für vorteilhafter bis zur Untersuchung von Original-Exemplaren dieser Art, meine Exemplare unter einem neuen Namen anzuführen.

117. *Pulvinulina Boueana* d'ORB.

Ein Exemplar, dessen Durchmesser grösser ist als 1 Millim.

118. *Pulvinulina Haueri* d'ORB.

Eine der häufigsten Art unserer Fauna.

119. *Pulvinulina grata* Rss.

Häufig.

120. *Pulvinulina rotula* KAUFM.

Das eine der Exemplare stimmt mit den Abbildungen UHLIG's von dieser Art überein. Die Nabelseite des zweiten ist aber um ein beträchtliches niedriger.

* Der letzte Umgang der Spiralseite erscheint am äusseren Teile stark gekerbt, derselbe Teil der Nabelseite ist aber fortlaufend.

** Hauptsächlich was die Stärke der Nahteinschnürungen auf der Nabelseite anbelangt.

Digitized by Google

121. *Pulvinulina petrolei* Andr.

Selten. — Unsere Exemplare messen kaum 0·25 Millim. im Durchmesser.

122. *Rotalia crenata* Rss.

Sie wurde nur wegen ihres Aeusseren, welches der Rotalia Beccarii Lin. sp. gleicht, zu dieser Gattung gestellt. — Sehr selten.

123. *Rotalia abstrusa* n. sp.

(Tafel IV, Figur 6.)

Die Schale ist rund, die obere Seite eben oder nur im Mittelteile etwas erhöht, die untere hingegen beinahe halbkugelförmig. Den letzten Umgang bilden sechs etwas geblähte Kammern, so dass der gerundete Rand der Schale gekerbt ist. Auf der oberen Seite schliesst der letzte Umgang einen durch callöse Ablagerungen jedwede innere Verteilung der Kammern verdeckenden grossen centralen Teil, auf der unteren aber an Stelle des Nabels ein kleines flaches Sechseck ein. Die nur mehr durch das Durchscheinen der Kammerscheidewände angedeuteten Nähte, sind sehr flach. Die Mündung ist eine lange Spalte, welche sich an den vorletzten Umgang anschmiegt. Die sehr wenig gewölbte Septalfläche fällt fast senkrecht ab. Die Schale ist sehr fein punktirt; ihr Durchmesser zwischen 0·5 bis 0·8 Millim.

Durch die geringe Kammerzahl des letzten Umganges, die Form der Mündung, den runden gekerbten Rand steht unsere Art der Pulvinulina petrolei Andr. nahe, unterscheidet sich aber von dieser durch ihre kreisrunde Gestalt, durch den mittleren Teil der Spiralseite, welcher bei Pulvinulina petrolei auch die inneren Umgänge zeigt, wie auch, dass bei unserer Art die jüngeren Kammern die in der Mitte gelegenen Teile der Kammern der Nabelseite nicht verdecken.

124. *Rotalia ambigua* Frnzn.

Sehr selten.

125. *Nonionina punctata* d'Orb.

Häufig.

126. *Nonionina Soldani* d'Orb.

Wie die vorige Art.

Digitized by Google

127. *Nonionina affinis* Reuss.

Wie die vorhergehenden zwei Arten.

128. *Nonionina Buxovillana* Andr.

Hierher rechne ich zwei, seitlich zusammengedrückte, am Rücken scharfwinkelige Exemplare.

Die Verteilung der angeführten Arten auf die einzelnen Familien zeigt uns folgende Tabelle:

Lituolidæ	Loftusinæ	Cyclammina	2
Textularidæ	Textularinæ	Textularia	2
		Bigenerina	1
		Gaudryina	1
		Clavulina	2
	Buliminininæ	Bulimina	3
		Bolivina	9
		Pleurostomella	2
	Cassidulininæ	Cassidulina	4
Chilostomellidæ		Chilostomella	3
Lagenidæ	Lageninæ	Lagena	5
		Fissurina	2
	Nodosarinæ	Glandulina	2
		Nodosaria	17
		Pleiona	1
		Frondicularia	1
		Marginulina	3
		Vaginulina	1
		Cristellaria	17
		Flabellina	1
	Polymorphininæ	Polymorphina	2
		Uvigerina	4
		Sagrina	1
Globigerinidæ		Globigerina	3
		Pullenia	2
		Sphæroidina	1
Rotalidæ	Rotalinæ	Discorbina	3
		Truncatulina	13
		Heterolepa	3
		Anomalina	5
		Pulvinulina	5
		Rotalia	3
Nummulinidæ	Polystomellinæ	Nonionina	4
		Zusammen	128

Digitized by Google

Hieraus ist ersichtlich, dass der Character unserer Fauna durch die Lageniden, Rotaliden und Textulariden bedingt ist, nachdem die Zahl der Arten in Betracht gezogen, selbe der Reihe nach mit 44, 25 und 19% vertreten sind.

Von den weiteren 12% fallen 5 auf die Globigeriniden, 3 auf die Nummuliniden, je 2—2 auf die Lituoliden und Chilostomelliden.

Von den angeführten 128 Arten waren specifisch näher nicht bestimmbar:

Nodosaria	4
Vaginulina	1
Cristellaria	4
Discorbina	1
Truncatulina	1
Zusammen	11 Formen,

ausserdem sind 11 Arten neu und zwar:

Cassidulina inexculta n. sp.
Chilostomella eximia Frnzn.
Nodosaria callidula n. sp.
" commemorabile n. sp.
" egregia n. sp.
" facile n. sp.
Pleiona princeps Frnzn.
Cristellaria spoliata n. sp.
Sagrina clavata n. sp.
Truncatulina obtenebrata n. sp.
Rotalia abstrusa n. sp.

Zur näheren Vergleichung unserer Fauna bleiben somit 106 Arten übrig. Von diesen sind uns mehrere aus der oberen Abteilung der Clavulina Szabói-Schichten bekannt als aus der unteren, was sich dadurch erklären lässt, dass, wie schon Eingangs erwähnt wurde, von keiner der Örtlichkeiten der unteren Abteilung die gesammte Foraminiferen-Fauna bekannt gemacht wurde, hingegen die der oberen, des Kleinzeller-Tegels schon ausführlich beschrieben wurde.

Aus der zuletzt erwähnten Abteilung sind in unserer Fauna folgende 38 Arten vorhanden:

Digitized by Google

Cyclammina placenta Rss. sp.
« latidorsata Born. sp.
Textularia budensis Hantk.
Bigenerina capreolus d'Orb. sp.
Gaudryina Reussi Hantk.
Clavulina communis d'Orb.
« Szabói Hantk.
Bulimina elongata d'Orb.
Bolivina Beyrichi Rss.
« pectinata Hantk.
« reticulata Hantk.
« semistriata Hantk.
Pleurostomella alternans Schwag.
Lagena emaciata Rss.
« geometrica Rss.
Nodosaria Reitzi Hantk.
Frondicularia tenuissima Hantk.
Marginulina pediformis Born.
« subbullata Hantk.
Cristellaria calcar Linné var. cultrata Montf.
Cristellaria limbosa Rss.
« ornata Hantk.
Flabellina budensis Hantk.
Polymorphina problema d'Orb. var. deltoidea Rss.
Uvigerina pygmæa d'Orb.
« gracilis Rss.
Globigerina bulloides d'Orb.
« triloba Rss.
Pullenia sphæroides d'Orb.
Sphæroidina austriaca d'Orb.
Truncatulina Ungeriana d'Orb.
« Rœmeri Rss.
« tenuissima Rss.
« affinis Hantk.
« costata Hantk.
« similis Hantk.
Heterolepa Dutemplei d'Orb. sp.
Anomalina ariminensis d'Orb. sp.

aus der unteren hingegen nur folgende 25:

Cyclammina placenta Rss. sp.
« latidorsata Born. sp.
Textularia elongata Hantk.
Bigenerina capreolus d'Orb. sp.
Gaudryina Reussi Hantk.
Clavulina Szabói Hantk.
Bulimina truncana Gümb.
Bolivina nobilis Hantk.
« reticulata Hantk.
Pleurostomella alternans Schwag.
« acuta Hantk.
Lagena lævis Montagu sp.
« emaciata Rss.
Nodosaria subtilis Neug.
Nodosaria Reitzi Hantk.
Frondicularia tenuissima Hantk.
Cristellaria calcar Lin. var. cultrata Montf.
« limbosa Rss.
« ornata Hantk.
« propingua Hantk.
Uvigerina pygmæa d'Orb.
Globigerina bulloides d'Orb.
« triloba Rss.
Heterolepa Dutemplei d'Orb.
« grosserugosa Gümb. sp.

von welchen bis jetzt folgende nur in der unteren Abteilung angetroffen wurden:

Textularia elongata Hantk.
Bulimina truncana Gümb.
Bolivina nobilis Hantk.
Pleurostomella acuta Hantk.
Lagena lævis Montagu sp.
Nodosaria subtilis Neug.
Cristellaria propingua Hantk.
Heterolepa grosserugosa Gümb. sp.

Digitized by Google

In welch' naher Beziehung unsere Fauna zu der des deutschen Septarienthones steht, beweist die Tatsache, dass in beiden folgende 49 idente Formen sind:

*Cyclammina placenta Rss. sp.
« latidorsata Born. sp.
Clavulina communis d'Orb.
Bulimina socialis Born.
*Bolivina Beyrichi Rss.
Lagena marginata Will. var. tricarinata Rss.
Fissurina alata Rss.
« carinata Rss.
Glandulina lævigata d'Orb. var. elliptica Rss.
« obtusissima Rss.
Nodosaria rudis d'Orb.
« acuticauda Rss.
« Benningseni Rss.
« indifferens Rss.
« Ludwigi Rss.
« costulata Rss.
« mucronata Neug.
Marginolina tumida Rss.
« pediformis Born.
Cristellaria calcar Lin. var. cultrata Montf.
« vortex F. et M.
« angustimargo Rss.
« deformis Rss.
« dimorpha Rss.
Cristellaria incompta Rss.
* « limbosa Rss.
* « simplicissima Rss.
« limbata Born.
Polymorphina acuta Röm.
« problema d'Orb. var. deltoidea Rss.
*Uvigerina gracilis Rss.
« tenuistriata Rss.
*Globigerina bulloides d'Orb.
« triloba Rss.
*Pullenia sphæroides d'Orb.
* « compressiuscula Rss.
Discorbina planorbis d'Orb.
Truncatulina communis Röm.
« austriaca d'Orb.
« Ungeriana d'Orb.
« Rœmeri Rss.
*Heterolepa Dutemplei d'Orb. sp.
* « Girardana Rss.
*Anomalina Weinkauffi Rss.
Pulvinulina Boueana d'Orb.
« Haueri d'Orb.
« grata Rss.
Nonionina Soldani d'Orb.
« affinis Rss.

Die im obigen Verzeichniss mit einem * Stern versehenen Arten und die noch folgenden vier:

Cassidulina oblonga Rss.
Lagena lævis Montagu sp.
Pulvinulina petrolei Andr.
Nonionina Buxovillana Andr.

sind in den elsasser Tertiärschichten heimisch.

Aus den Kalkmergeln der Clavulina Szabói-Schichten der Euganeen, welche Hantken geradezu mit dem alttertiären Mergel der Umgebung Ofens parallelisirt, sind in unserer Fauna folgende 16 Arten vertreten:

Digitized by Google

Bigenerina capreolus d'Orb. sp.
Clavulina Szabói Hantk.
Bulimina truncana Gümb.
Bolivina reticulata Hantk.
« semistriata Hantk.
Marginulina pediformis Born.
« subbullata Hantk.
Cristellaria calcar Lin. var. cultrata Montf.
Cristellaria limbosa Rss.
Uvigerina pygmæa d'Orb.
Globigerina bulloides d'Orb.
« regularis d'Orb.
« triloba Rss.
Truncatulina Ungeriana d'Orb.
« costata Hantk.
Heterolepa Dutemplei d'Orb. sp.

Wesentlich gross ist zuletzt die Zahl der Arten, welche von unseren in den jungtertiären Schichten vorkommen. Die meisten derselben gehören aber zugleich Formen von grosser senkrechter Verbreitung an, ein grosser Theil von ihnen lebt sogar noch in den heutigen Meeren, diese wären:

Bigenerina capreolus d'Orb. sp.
Clavulina communis d'Orb.
Bulimina elongata d'Orb.
Bolivina Beyrichi Rss.
« « « var. alata Seg.
« dilatata Rss.
Pleurostomella alternans Schwag.
Cassidulina oblonga Rss.
Chilostomella ovoidea Rss.
« Czjžeki Rss.
Lagena lævis Montagu sp.
« geometrica Rss.
« radiato-marginata P. et J.
Fissurina alata Rss.
« carinata Rss.
Nodosaria rudis d'Orb.
« mucronata Neug.
« subtilis Neug.
Cristellaria calcar Lin. var. cultrata Montf.
Uvigerina pygmæa d'Orb.
Globigerina bulloides d'Orb.
« regularis d'Orb.
« triloba Rss.
Pullenia sphæroides d'Orb.
« compressiuscula Rss.
Sphæroidina austriaca d'Orb.
Discorbina planorbis d'Orb.
« simplex d'Orb.
Truncatulina lobatula Walk et Jac. sp.
« austriaca d'Orb.
« Ungeriana d'Orb.
Heterolepa Dutemplei d'Orb.
Anomalina complanata d'Orb.
« ariminensis d'Orb.
Pulvinulina Boueana d'Orb.
« Haueri d'Orb.
Nonionina punctata d'Orb.
« Soldani d'Orb.

Digitized by Google

6.

MONOGRAPHIA CHRYSIDIDARUM ORBIS TERRARUM UNIVERSI.

Antrittsrede, gelesen in der Sitzung der Akademie vom 15. April 1889 von

ALEXANDER MOCSÁRY,

C. M. DER AKADEMIE, CUSTOSADJUNCT AM NATIONALMUSEUM ZU BUDAPEST.

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 178—185.

Geehrte Akademie!

Bevor ich auf den Gegenstand meiner Abhandlung übergehe, ist es mir eine angenehme Pflicht, der geehrten Akademie für meine Wahl meinen tiefgefühlten Dank abzustatten; ich gelobe zugleich aufrichtig, sowie bislang, auch hinfort meine Kräfte und Fähigkeiten meiner Classe bestens widmen zu wollen.

Der Gegenstand meiner Abhandlung ist jenes grosse lateinische Werk, welches von den Chrysididen aller Weltteile handelt und bereits demnächst in einer Separatausgabe der III. Classe erscheinen wird.*

Noch im Jahre 1879, als ich meine inzwischen von der geehrten Akademie aus der Vitéz-Stiftung gekrönte Preisschrift ausarbeitete, und bei dieser Gelegenheit mich mit dem Studium der Chrysididen befasste, reifte in mir der glückliche Gedanke, nach einer Monographie der Chrysididen der ungarischen Fauna, jene der sämmtlichen bekannten Chrysididen zu verfassen; und zwar umsomehr, als ich eben während des Studiums die Erfah-

* Dieses Werk ist bereits erschienen, unter dem Titel: «Monographia Chrysididarum orbis terrarum universi.» Es ist ein grosses inquarto Format, prächtig ausgestattetes Buch, mit XV und 643 Seiten, und 2 schönen Tafeln; dasselbe enthält die Beschreibung von 733 Arten aus allen Weltteilen. Das Werk ist zu beziehen bei Friedländer & Sohn, Berlin, Karlstrasse, 11. Preis 32 Mark.

Digitized by Google

rung machte, dass die einzelnen Arten dieser beliebten und schönen Familie in der Weltliteratur nur sehr sporadisch beschrieben sind, und weder gründlich durchstudirt wurden, noch auch ein derartiges Werk vorhanden ist, in welchem die bekannten Arten zusammengestellt, deren Biologie, geographische Verbreitung und Synonymie behandelt wäre; denn das classische Werk DAHLBOM's, welches auf Kosten des Königs von Schweden in 1854 in lateinischer Sprache in Berlin erschien, handelt wohl von 207 (213) Arten; doch waren in den verschiedenen derzeitigen Werken schon damals über 250 Arten beschrieben, und DAHLBOM, der die Literatur anderer Völker nicht kannte, wusste nichts von einem grossen Teil dieser Arten, daher er die Synonymie der Species entweder ganz bei Seite liess oder sehr fehlerhaft publicirte. Seither sind 34 Jahre verflossen, die Wissenschaft hat auch auf diesem Gebiet grosse Fortschritte gemacht, und sind auch wieder über 270 neue Arten aus allen Teilen der Welt beschrieben worden, welche in zahlreichen Werken und Abhandlungen zerstreut vorkommen.

Es kostete mich eine nicht unerhebliche Mühe, mir die Literatur der Chrysididen, welche in 241, oft sehr theuren und seltenen, in verschiedenen Sprachen verfassten Werken zu finden ist, zu verschaffen.

Die zoologische Fachbibliothek des National-Museums kann zwar schon bis jetzt ziemlich reich an Fachwerken genannt werden; allein sie umfasst noch bei Weitem nicht die ganze einschlägige Literatur. Ich wandte mich daher diesbezüglich an das Ausland, und die Werke, die ich von dem Buchhandlungshause Friedländer in Berlin nicht leihweise erhalten konnte, verschaffte ich mir von meinen Bekannten an den Hofmuseen in Wien, Berlin, Innsbruck, sowie von dem Museum von Paris und dem British-Museum derart, dass die Betreffenden mir entweder die Werke selbst oder die erforderlichen Beschreibungen wörtlich copirt übermittelten; solch gütige Gefälligkeit verdanke ich KOHL in Wien, DALLA TORRE in Innsbruck, DEWICZ in Berlin, dem Grafen BUYSSON in Vernet, Mr. KIRBY in London, und beeile ich mich, den genannten Herren an dieser Stelle für ihre freundschaftliche Dienstwilligkeit meinen besonderen Dank auszudrücken. Nachdem ich mir die

Digitized by Google

gesammte Literatur verschafft, trachtete ich, mir, so weit dies möglich war, die Typen der verschiedenen Sammlungen und Museen zur Einsicht zu verschaffen, da ohne diese Beihilfe eine Monographie schwer zu verfassen ist. Besonders ist dies der Fall bei älteren, oft nicht ganz prägis beschriebenen Arten, bei denen die hervorragenden Charaktere nicht entsprechend hervorgehoben, oder nicht nachträglich von fachmännischer Feder neu beschrieben worden sind. Meinem Wunsche konnte jedoch nur teilweise willfahrt werden, da bei einzelnen Museen laut bestehendem Verbot die typischen Exemplare absolut nicht ausgefolgt werden dürfen. Bei dieser Gelegenheit muss ich mit tiefem Dank der rühmlichen Ausnahme gedenken, die auch in dieser Beziehung die *Direction des Hofmuseums in Wien* machte, indem sie mir nicht nur die sämmtlichen Chrysididen des Museums übersandte, sondern auch jene wenigen Typen, die nach den Werken des Fabricius und Dahlbohm in dem Besitze des Museums sind; desgleichen dem Artillerie-General des Kaisers von Russland, O. von Radoskovszky meinen herzlichsten Dank abstatten, indem der Genannte seine meistens aus den neueren Provinzen des russischen Reiches gesammelte selten schöne Collection, mit seinen eigenen und den Eversmannischen Typen, auf seiner Rückkehr von Marienbad im Juli 1886, nach Budapest mitbrachte und mir auf mehrere Monate behufs eingehenden Studiums überliess; sowie auch des Grafen Robert du Buysson, der mir seine und einzelne Typen Abeille's, und endlich Herrn Frey-Gessner's der mir die Typen der Schweizer Fauna zur Einsichtnahme übersandte, mit besonderem Danke erwähnen.

Da ich sämmtliche Typen nicht erhalten konnte, musste ich mich damit begnügen, auf Grund meines 9-jährigen Studiums die Arten systematisch zu ordnen, und behufs leichterer Uebersicht und Determination in Gruppen einzuteilen, — ihre Synonymien und ihre Literatur zu sammeln, ihre Lebensweise zu beschreiben, die zahlreichen neuen Arten, sowie alle jene von Neuem zu charakterisiren, welche von älteren Autoren angegeben, ich jetzt in anderen Exemplaren kennen lernte, — mit einem Wort, alle jene Arten, deren ich sicher war, von Neuem zu beschreiben; bezüglich jener aber, die ich nicht gesehen habe, — deren Original-Beschreibungen in allen civilisirten Sprachen, aus den diversen Werken wörtlich zu

Digitized by Google

übernehmen, — und in dieser Weise ein derartiges Werk zu bieten, welches nicht nur alle bis jetzt bekannten Arten, deren Synonymien, Literatur und Biographie enthält, — sondern aus welchem jede, woher immer stammende, bekannte Art leicht zu determiniren sei und Jedermann sich für einige Gulden ein derartig ausführliches Werk verschaffen könne, welches die Weltliteratur einer so sehr beliebten Familie umfasst, — und jedes andere Buch diesbezüglich entbehrlich macht.

Ich bin der geehrten Akademie zu tiefem Dank verpflichtet, dass sie es mir selbst mit bedeutenden materiellen Opfern ermöglichte, diese meine Absicht auszuführen. Das Werk wird in einigen Tagen fertig sein, — sich in alle Weltteile verbreiten, — und ich glaube hoffen zu dürfen, dass es dazu dienen wird, ausser meiner Dankbarkeit für die geehrte Akademie, noch die Achtung und wärmste Anerkennung entfernter Gegenden zu erwecken; kein zoologisches Museum, kein Fachgelehrter kann seiner entbehren; bezüglich seines Textes kenne ich kein ähnliches Werk auf dem Gebiete der descriptiven Zoologie; wenigstens ist mir kein Werk bekannt, das 733 Arten einer Familie in jeder Beziehung monographisch beschrieben hätte; ausserdem hat es noch den Vorteil, dass es die ohnehin reichliche Zahl derjenigen, die diese Familie cultiviren, noch bedeutend vermehren, deren Kenntnisse entwickeln und fördern, und die neuen Beschreibungen solcher Typen an's Tageslicht bringen wird, von denen derzeitig nicht bekannt ist, wo sie existiren.

In Dahlbohm's allgemein verbreitetem System nahm ich bedeutende Aenderungen vor; ich habe die Familie, die Subfamilie und die Genera neu und in mancher Beziehung anders charakterisirt, auch die bisherigen 19 Genera auf 12 reducirt, indem ich die Unhaltbarkeit der reducirten Genera nachwies. Hiezu fühlte ich mich dadurch vollkommen berechtigt, dass ich mehr als die Hälfte der bis jetzt beschriebenen Arten gesehen habe, — denn es stand mir nicht nur die in ihrer Art unvergleichliche, ich darf behaupten, vielleicht in der ganzen Welt die schönste Sammlung des Ungarischen National-Museums zur Verfügung, — (mehr als die Hälfte derselben erhielt ich von Bekannten im Auslande geschenkt oder im Tauschwege) — sondern ich erhielt auch die Exemplare der Collectionen

Digitized by Google

der Museen von *Wien, München, Dresden, Berlin, Halle, Bremen, Leyden, Genf, Zürich* und *Athen,* — und disponirte noch über die Collectionen: von FRIESE in Schwerin, KRIECHBAUMER und HIENDLMAYER in München, SCHMIEDEKNECHT in Gumperda, WÜSTNEI in Sonderburg, SIKKMANN in Iburg, SAUSSURE und FREY-GESSNER in Genf, SCHULTESS-RECHBERG in Zürich, PÈREZ in Bordeaux, LICHTENSTEIN in Montpellier, ANDRÉ in Beaune, BUYSSON in Vernet, FAIRMAIRE in Paris, RADOSKOVSZKY in Warschau, GASPERINI in Spalato, KORLEVIC in Fiume, KOLAZY und HANDLIRSCH in Wien, und noch zahlreiche andere vaterländische Sammlungen; ich hatte derart Gelegenheit einige tausend der schönsten Chrysididen aus allen Weltteilen zu sehen und zu studiren. Bezüglich ihrer Lebensweise sind diese Tiere ohne Ausnahme Parasiten, wie wir sie bei den meisten Familien der Hymenopteren antreffen; die grösste Familie die der Ichneumoniden, besteht ausschliesslich aus solchen. Die Chrysididen sind Parasiten der Tenthrediniden, einsamlebenden Vespiden und Spheciden, so auch der einsamlebenden Apiden, also Parasiten innerhalb ihrer eigenen Ordnung; denn die Behauptung LABOULBÈNE's, dass die *Chrysis ignita* Linn. ein Parasit der *Ptosima novemmaculata* Fabr. wäre, scheint mir sehr zweifelhaft, und blos auf oberflächlicher Beobachtung zu beruhen. Es ist nämlich nicht unwahrscheinlich, dass sich in die verlassenen Gänge dieses Insectes eine Sphecide eingenistet hat, und die *Chrysis ignita* eigentlich deren Parasit ist. Der Parasitismus offenbart sich bei den Chrysididen auf zweierlei Arten. Bei den *Cleptes*arten bohrt das Weibchen seine Eier in die Haut der auf den Stachelbeeren- und Johannisbeerensträuchen frei lebenden Larven der Tenthrediniden, besonders des Genus *Nematus.*

Die Larve des *Cleptes* nährt sich von den Körper der Larve der Tenthredinide, ohne dass diese abstirbt; und nur indem sie bei der Metamorphose zur Puppe sich in die Erde senkt, verursacht die erstere den Tod der letzteren; während bei den übrigen Chrysididen das Weibchen seine Eier in der Abwesenheit der nestlegenden Wespe oder Biene in deren verborgenes Nest legt, zur Zeit, wo die Zelle oder die Wiege schon fertig ist, jedoch bevor das Weibchen dieselbe zugedeckt hat. Die auskriechende Larve verzehrt die ihr bereitete Nahrung, und bevor sie ihre volle Grösse

Digitized by Google

erreicht, kriecht die Larve der Chrysidide aus und entwickelt sich schon in ein paar Tagen aus der Larve des nestlegenden Weibchens, um sich dann zumeist mit Seide einzuspinnen, eine Zeitlang unbeweglich dazuliegen und schliesslich zur Puppe zu werden, aus der in kürzerer oder längerer Zeit die fertige Chrysidide wird, — die so lange im Neste bleibt, bis die Zeit ihres Auftretens zur Propagation ihres Genus und ihrer Art gekommen ist. Die Chrysidide kehrt dann nicht mehr in das Nest zurück, sondern schläft auf den Gesträuchen oder Blumen. Bei Tage hält sie sich auf den Umbelliferen auf, oder auch auf den Euphorbiaceen, mit deren Säften sie sich nährt, oder streicht in der Nähe solcher Nester herum, wo die Larven der *Nematus* — wie schon erwähnt, auf Stachelbeer- oder Johannisbeersträuchen leben — oder wo die Nester der Vespiden und einsam lebenden Bienen sich befinden, wie: Mauerritzen, gefällte oder gestürzte Bäume, Zäune, Pfähle, Felsenvorsprünge, sandige, auch thonige Ufer, die Aeste der Maulbeersträuche, Knoppern und leere Schneckenhäuser. Von den Blumen lieben sie besonders die *Euphorbien*, die *Euphorbia glarcosa*, die Spargel, die gelbe Rübe und das *Heracleum spondylium*, die Arten des *Sedum*, von den Compositen die *Achilleen*. Die Chrysididen legen ihre Eier nicht immer in die Zellen einer und derselben Hymenopteron, sondern oft in die verschiedener Arten, Genera und Familien; und da diese Tiere sehr verschiedener Grösse sind, ist dieser Umstand die Ursache, dass viele Arten in der Grösse so stark variiren. Ich habe am Ende meiner Arbeit alle jene Chrysididen in einer Tabelle zusammengestellt, von denen bekannt ist, bei welchen Genera und Arten sie als Parasiten leben, überall mit Angabe des Autors, von dem sie beobachtet wurden.

Ihren Namen erhielten diese Tiere von dem prächtigen Metallglanz ihres feuer- oder kupferroten, goldigen oder grüngoldenen, roten, grünen, blauen oder violetten Colorits, und dürfte kaum eine Nuance zu finden sein, die bei diesen Tieren nicht vorkommt; daher gehören sie zu den schönst colorirten Insecten, und verdienen mit Recht den Namen Colibri der Insectenwelt, denn ihr prächtig glänzendes Metallcolorit, welches bei jeder Bewegung ein anderes Farbenspiel zeigt, als ob sie aus lauter Rubinen, Smaragden und anderen Edelsteinen zusammengesetzt wären, lenkt un-

Digitized by Google

sere Gedanken unwillkührlich auf Amerika's falsche Edelsteine, die Crösuse der Farben, die schönen Colibris. Der Gedanke liegt nahe, dass sich selbstverständlich die Tiere der tropischen Gegenden hier auch durch ihre grossartige Farbenpracht hervortun; doch wunderbarerweise ist bei den Chrysididen fast das Gegenteil der Fall. Denn die schönsten sind bei dieser Familie unbedingt die Tiere der europäischen Fauna; eine Ausnahme bildet diesbezüglich blos Süd-Afrika, denn hier finden sich bei den einfärbigen grünen oder grünblauen Arten, wenn auch in geringer Anzahl, — auch welche, die an Farbenpracht mit den europäischen wetteifern. Die tropischen Tiere der übrigen Weltteile sind zumeist einfärbig: blau, grün oder grünblau, und nur in Indien und auf Java sind einige durch goldige Flecken oder Streifen gekennzeichnete Tiere. Die australischen und amerikanischen Chrysididen zeigen eine sehr geringe Farbenverschiedenheit; sie unterscheiden sich höchstens durch ihren besonders blendenden Glanz, sowie die brasilianischen; während die anderen Vespen- und Bienenarten dieses ungeheuren Reiches vom lichten himmelblau, alle Nuancen von rot, gelb, weiss und glänzend schwarz aufweisen.

Die Chrysididen sind wohl vom Beginn des Frühjahrs bis zum Anfang des Herbstes zu finden; doch die meisten Arten kommen bei uns im Juni und Juli vor. Sie zeigen sich zumeist von 10 Uhr Vormittags bis 3 Uhr Nachmittags, wo sie ihre Antennen lebhaft bewegend, zumeist solche Stellen umkreisen, wo sie ihre Eier am Gelegensten zu unterbringen hoffen können. Wegen ihrer Behendigkeit und Scharfsichtigkeit sind sie nur schwer zu fangen; wenn sie Gefahr verspüren, rollen sie sich zusammen und simuliren Leblosigkeit; doch sobald sich hiezu eine günstige Gelegenheit bietet, machen sie sich eiligst davon. Ihre Grösse variirt von 3—19 mm., doch zumeist erreichen sie blos 6—8 mm.

Nachdem einzelne Arten in Grösse, Colorit, Gestalt und auch in Sculptur einigermassen variiren, so dass man sie leicht für selbstständige Arten ansehen kann, so ist es angezeigt, von jeder Art möglichst viel Exemplare zu sammeln, und bei denselben den Uebergang scharf zu beobachten. Dieser Umstand erschwert oft die richtige Determination, besonders, da einzelne selbstständige Arten sich auch in der Farbe gleichen. Manche verschiedene, doch ähn-

Digitized by Google

liche Art, ist bei verschiedenen Autoren als eine und dieselbe beschrieben; und dieselbe Art kommt oft unter verschiedenen Namen vor; daher der Name des Autors nach der Benennung der Art immer anzuführen ist. Oft kommen Variationen als selbstständige Arten vor; und oft trägt das Männchen und das Weibchen derselben Art zwei verschiedene Namen.

Was die geographische Verbreitung dieser Tiere betrifft, mögen folgende Daten zur Orientirung dienen: bis Ende 1888 waren etwa 757 Arten beschrieben, hievon sind bis heute 226 Arten synonymirt, bleiben daher 531 Arten. In den verschiedenen Sammlungen fand ich 178 neue Arten und 19 Varietäten, die ich auch beschrieb. Die Benennung von 24 Arten musste ich ändern. Meine Arbeit behandelt also im Ganzen 733 Arten. Dieselben verteilen sich geographisch wie folgt: in Europa leben, innerhalb der natürlichen Grenzen dieses Weltteiles 229, in Asien 213, in Afrika 190, in Amerika 164, in Australien 31 Arten. Nach den Wallace'schen Regionen: in der palearctischen Region 402 Arten, in der æthiopischen Region 89, in der orientalischen Region 39, in der australischen 36, in der nearctischen 93, in der neotropicalen 94. Nach den einzelnen Ländern: in England 23, in Schweden und Norwegen 30, in Dänemark 18, im europäischen Russland, ohne Sibirien, Armenien und den Caucasus 76, diese eingerechnet 116 Arten, in Belgien 25, in Holland 19, in Deutschland 63, in der Schweiz 71, in Frankreich mit Corsica 98, in Oesterreich und den Kronländern 77, in Ungarn 92, in Portugal und Spanien mit den balearischen Inseln 79, in Italien mit Sicilien und Sardinien 84, in Griechenland 58, auf der Balkanhalbinsel 22, in der europäischen und asiatischen Türkei 81, in Caucasus 71, in Arabien 7, in Persien 22, in Turkestan 55, in Sibirien 19, der Mongolei 8, in China 16, in Japan 5, in Indien 23, auf den Sunda-Inseln 20 und hievon in Sumatra 8, Borneo 4, Java 11, Celebes 15, auf den Moluccen 2, den Philippinen 4, in Neu-Guinea 1, in Marocco 5, in Algier 66, in Tunis 3, in Egypten 46, in Nubien 12, in West- und Südafrika mit den Inseln 77, hievon Senegambien 11, in Guinea 8, am Cap der guten Hoffnung 27, in Caffaria 7, in Madagascar 8, in Nord-Amerika bis zum Panamacanal 103, hievon in British-Columbia 4, in Canada 11, auf Cuba 11, in Californien 31, in Mexico 26, in Süd-

Digitized by Google

Amerika 46, hievon in Venezuela 2, Guiana und Cayenne 10, in Brasilien 41, Chile 9, in der Argentinischen Republik 7, in Patagonien 1, in Australien 31, in Tasmanien 3, in Neu-Caledonien 3. Unbekannt ist der Fundort bei 9 Arten. Es sind Arten, die in 2, selbst 3 Weltteilen vorkommen; eine sehr schöne grosse Art (Stilbum cyanurum Forst.) lebt in verschiedenen Farbennuancen auf der ganzen Welt. Es ist auch ersichtlich, dass Ungarn mit seinen 92 Arten, hinsichtlich der Anzahl der Arten blos von Frankreich mit 6 Arten übertroffen wird, trotzdem dass letzteres bereits seit mehr als einem Jahrhundert von vielen ausgezeichneten Gelehrten durchforscht wird, während bei uns diese Tierchen erst in neuester Zeit mit Sorgfalt gesammelt wurden.

Das Werk Dahlbom's, welches bis jetzt als das bedeutendste auf diesem Gebiet bekannt war, kennt blos 207 Arten, mein Werk enthält demnach um 526 Arten mehr.

Wenn wir nun, nach den bisherigen Ergebnissen, auf die Zahl der gesammten auf dem Erdenrunde existirenden Chrysididenarten folgern wollen, dürften wir bei der Annahme, dass es im Ganzen an 1000 Chrysididenarten, also blos um 257 mehr, als mein Werk enthält, keinen zu grossen Irrtum begehen, ich wage daher zu behaupten, dass mein Werk beiläufig mehr als $^2/_3$ der Chrysididen aller Weltteile umfasst.

NB. Diese Einleitung hat der Autor für das Ausland in lateinischer Sprache seinem Werke vorangeschickt.

Digitized by Google

7.

EFFETS ÉLECTRIQUES DE LA LUMIERE SUR LE SÉLÉNIUM.[1]

Par M. DÉSIRÉ KORDA.

Presenté à la Séance du 21 janvier 1889 de l'Academie des Sciences de Hongrie par l. M. o. C. de *Szily*.

Extrait et traduction du: «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Comptes Rendus du III. Classe de l'Academie d. Sc. de Hongrie) T. VII, pp. 151—158.

Comme les expériences de MM. Adams et Day,[2] Fritts,[3] Kalischer[4] et celles plus récentes de MM. de Uljanin[5] et Righi[6] l'ont établi, le sélénium, sous l'influence de la lumière, présente deux phénomènes électriques complètement différents. Les radiations lumineuses produisent d'abord une force électromotrice dans les récepteurs sélénieux; d'autre part, elles ont une influence remarquable sur l'intensité du courant qu'on fait circuler à travers la masse sélénieuse en augmentant, au moins en apparence, dans une proportion considérable, la conductibilité électrique de celli-ci. Ces deux phénomènes semblent tout d'abord être étroitement liés l'un à l'autre; mais, en réalité, ils se montrent, après un examen approfondi, complètement indépendants, du moins en ce qui concerne leur intensité. Aussi n'a-t-on pu fournir jusqu'ici une explication satisfaisante de leur existence.

[1] Extrait simultané du Journal de Physique, 2-e serie, tome VIII, mai 1889.

[2] Proc. Roy. Soc., t. XXV, p. 113; 1876.

[3] La Lumière électrique, t. XV, p. 226; 1885.

[4] Wiedemann's Annalen, t. XXXI, p. 104, 1887, et t. XXXV, p. 397; 1888.

[5] Wiedemann's Annalen, t. XXXIV, p. 241.

[6] Studi offerti dalla Università Padovana alla Bolognese nell' VIII centenario, ecc., vol. III.

Digitized by Google

Sur un point, cependant, tous les expérimentateurs sont d'accord. C'est que le sélénium sensible semble être composé de deux masses différentes, dont une est bonne, l'autre mauvaise conductrice de l'électricité. Cette modification, la plus sensible à l'action de la lumière, aussi bien pour le changement de résistance que pour la production de force électromotrice, s'obtient, comme on a pu l'établir après les recherches classiques de M. Werner Siemens,[1] en chauffant le sélénium amorphe à 200° C. et le maintenant assez longtemps à cette température.

L'aspect de la surface du sélénium ainsi préparé donne une forte vraisemblance à une théorie concernant la composition de cette masse, théorie due à M. Shelford Bidwell[2] qui, le premier, a établi que du soufre cristallisé en poudre, mélangé à une masse bonne conductrice, comme le sulfite d'argent ou le graphite pulvérisé, éprouve des changements de résistance analogues à ceux du sélénium sensible; mais que, mélangé à une masse mauvaise conductrice, comme la gomme-laque, il reste insensible à la lumière. Suivant son opinion, la conductibilité du sélénium cristallisé provient uniquement des substances étrangères, surtout des sélénites qui, analogues au graphite dans le cas du soufre, forment un réseau bon conducteur autour des petits cristaux sélénieux dont la résistance propre est très grande.

En effet, déjà après une heure de chauffe à une température constante de 200° C., il se forme sur la surface du sélénium en fusion, aux bords, puis vers le milieu, des taches cristallines, grisâtres, sillonnées par des traits foncés et après une chauffe suffisamment prolongée toute la surface prend cet aspect caractéristique.

Pour les expériences que j'ai entreprises avec cette modification du sélénium, j'ai procédé de la manière suivante:

J'ai cherché tout d'abord à comparer l'influence de la lumière dans les deux cas: 1° où la direction des radiations lumineuses et celle du courant sont les mêmes et 2° où elles sont perpendiculaires l'une à l'autre.

[1] Monatsberichte der Berliner Akademie, 17 feb. 1876; 7 juin 1877.

[2] On the sensitiveness of selenium to light and the development of a similar property in sulphur [Phil. Mag., (5), t. XX, p. 178; 1885.

Digitized by Google

A cet effet, j'ai construit des récepteurs ayant trois électrodes pour l'introduction du courant. Ils étaient formés de deux minces rubans en cuivre ou laiton de 10^{mm} de largeur et d'une épaisseur de $\frac{1}{10}$ de millimètre, séparés par deux rubans de même largeur de papier bien isolant. Le tout fut plié en zigzag et serré par deux agrafes en cuivre faisant bornes. Sur l'une des surfaces formées par les tranches, j'ai déposé une mince couche de sélénium après avoir chauffé le récepteur jusqu'à une température où le sélénium amorphe reste bien fluide et penètre dans les sillons étroits formés entre les plis par la contraction que le papier avait éprouvée, par suite de la température élevée. J'ai recouvert cette couche, pendant la fusion, d'une électrode en verre platiné qui laisse passer une lumière grisâtre, insolée du cuivre avec soin, partout où un contact aurait pu se produire, par des lames très minces de mica et pourvues sur le bord, au moyen d'une soudure à l'étain, d'un bout de fil conducteur.

Pour les rendre sensibles, tous ces récepteurs furent chauffés suivant la méthode de M. Siemens pendant trois heures dans un bain de paraffine à la température de 200° C., et, après qu'ils se furent lentement refroidis dans le bain même, ils servirent aussitôt aux expériences. A cet effet, ils furent intercalés dans un pont comprenant un rhéostat pouvant donner une résistance d'un million d'ohms et fermé sur un galvanomètre très sensible de Thomson relié à 2 daniells. Ils étaient placés dans une boîte en bois qu'on pouvait fermer par un couvercle à coulisse. En ouvrant ce couvercle, les radiations venant d'un héliostat, concentrées par une lentille et traversant un vase de 0^m, 10 de diamètre, rempli de solution d'alun, ont pu pénétrer à travers le verre platiné jusqu'au sélénium. L'effet produit était alors le suivant :

Quand le platine et un des rubans en cuivre formaient les électrodes, le changement que la lumière produisait dans la résistance du récepteur était toujours très considérable. Dans un cas, par exemple, la résistance mesurée dans l'obscurité était de 50,000 ohms et de 30,000 ohms à la lumiére. La diminution est donc presque la moitié de la résistance primitive. Dans un autre cas, la diminution était encore plus remarquable, car à une résistance de

Digitized by Google

80,000 ohms dans l'obscurité correspondaient seulement 27,000 ohms à la lumière.

D'autre part, quand on a employé comme électrodes les deux bornes, reliées aux rubans en cuivre, on a encore pu constater des changements dans la résistance; seulement ils étaient moins grands que dans le cas précédent. Le plus grand changement fut observé sur le récepteur que nous venons de mentionner en deuxième lieu. A l'obscurité, sa résistance était de 30,000 ohms et à la lumière de 21,000 ohms.

Outre ces récepteurs, d'autres plus simples, formés seulement de deux électrodes en verre platiné et d'une plaque sélénieuse, furent aussi examinés. Ces recherches m'ont donné les résultats suivants:

La polarisation dans l'obscurité, que je mesurais tout d'abord, n'avait aucun rapport avec la sensibilité et semblait avoir pour cause unique les électrolytes faisant partie de la masse conductrice.

Le faible courant que la lumière engendre fut tout d'abord constaté avec le galvanomètre, qui, à cet effet, fut relié directement avec les deux électrodes de platine. On trouva que ces courants instantanés et d'une constance remarquable allaient toujours vers l'électrode éclairée. Leur différence de potentiel fut mesurée avec un électromètre de M. Mascart, d'une sensibilité de 0^{volt}, 001. Elle variait, pour les différents récepteurs, entre 0^{volt}, 05 et 0^{volt}, 15, indépendamment de la sensibilité pour le changement de résistance.[1]

En admettant que le sélénium sensible est composé de cristaux et d'une masse amorphe bonne conductrice mélangée, je me trouvai conduit à examinir l'action de la lumière sur des cristaux sélénieux. Mais, comme la fabrication de ces cristaux entraîne de grandes difficultés, je me suis borné provisoirement à recommencer les mêmes recherches avec des cristaux de soufre.

---

[1] Cette idée me fut donnée par les expériences précises de M. W. Hankel (Wied. Ann., t. II, p. 66; 1877, et t. XI, p. 269; 1880) suivant lesquelles certains cristaux, exposés à la lumière solaire, montrent sur la face éclairée une tension assez grande d'électricité négative et sur les faces opposées, ainsi qu'aux arêtes et aux sommets, une tension d'électricité positive qui disparaît avec la lumière.

Digitized by Google

Il s'agissait d'établir si ces cristaux, sous l'action de la lumière, offrent des phénomènes analogues à la pyro-électricité.

Pour observer des tensions photo-électriques sur des cristaux de soufre, j'ai d'abord essayé, mais sans succès, d'amener directement l'électricité à l'aiguille au moyen d'une petite spirale en fil de cuivre, comme dans les expériences bien connues de Gaugain pour constater le courant produit par une élévation de température dans les cristaux de tourmaline. J'ai alors employé la méthode d'influence de la manière suivante. La pointe d'un fil de cuivre, fixé sur un support en verre bien isolé et relié par un fil trés fin à l'aiguille de l'électromètre Mascart, mais de façon à pouvoir se mouvoir dans tous les sens, pouvait être approchée de chaque point de la surface à examiner. On avait soin de la toucher du doigt avant chaque experience pour enlever l'électricité qu'elle pouvait encore contenir.

Or cette méthode a un grand inconvénient. En effet, la lumière engendre sur les différentes parties des cristaux des tensions électriques contraires. Il peut donc arriver, dans le cas où l'on ne réussit pas à enlever complètement l'une d'elles, qu'elles influent en même temps sur la pointe et que, par conséquent, l'une détruise l'action de l'autre. J'ai cependant réussi à constater sur deux cristaux de soufre d'à peu près 0^m, 02 de longueur une tension électrique produite par la lumière. En laissant tomber sur la surface du cristal les radiations solaires qui, pendant ces expériences, ont dû également traverser la lentille convexe et la solution d'alun, j'ai obtenu une déviation de 10 divisions, dès que j'ai approché la pointe du fil de la surface éclairée. Les arêtes ont montré une tension plus faible. En prolongeant l'action de la lumière, la déviation a augmenté jusqu'à 15 divisions; mais, en rétablissant l'obscurité au moyen d'un écran, l'aiguille est retournée lentement à sa position première. Le délai indiquait clairement que l'électricité avait dû pénétrer profondément dans la masse du cristal. En amenant de nouveau la lumière après avoir relié soigneusement au sol, au moyen d'une spirale, toutes les parties qui avaient donné une déviation, j'ai observé vers les sommets du cristal une tension contraire à la précédente, c'est-à-dire positive et d'une intensité moins grande, ne donnant au maximum qu'une déviation de 5 à

Digitized by Google

6 divisions. J'ai essayé aussi, mais sans succès, de produire un courant avec ces cristaux. J'attribue cet insuccès à la résistance considérable du soufre.

Ces recherches sont encore incomplètes. Il resterait à établir si des cristaux sélénieux montrent également, sous l'action de la lumière, une trace de tension électrique, et cela dans une proportion plus considérable que mes cristaux de soufre. S'il en est ainsi, je propose d'expliquer, ainsi qu'il suit, les phénomènes que produit la lumière dans le sélénium sensible et dans certains mélanges de soufre.

La modification du sélénium sensible à la lumière consiste dans un mélange de petits cristaux presque microscopiques, mauvais conducteurs de l'électricité et d'une masse bonne conductrice formée de sélénium amorphe, de sélénites et d'autres substances étrangères qui peuvent s'y trouver. Les radiations lumineuses pénétrant à travers le verre platiné jusqu'à la surface sélénieuse cristalline produisent sur les faces frappées une tension électrique négative, tandis que les arêtes et les parties opposées montrent de l'électricité positive. Celle-ci décompose par influence l'électricité neutre de la couche bonne conductrice qui se trouve au-dessous, et ainsi de suite jusqu'à l'électrode obscure où l'électricité positive, devenue libre, tend à neutraliser l'électricité négative des faces éclairées, ce qui produit le courant vers l'électrode éclairée. Partout où l'action électrique a lieu à travers des cristaux (dont le pouvoir inducteur spécifique ne peut pas beaucoup différer de celui du soufre 2, 24), les électricités contraires se déplacent dans ces cristaux comme dans le verre d'une bouteille de Leyde.

Dans le cas où le courant d'une pile arrive perpendiculairement aux radiations lumineuses dans le récepteur éclairé, l'électricité circule dans des veines sous l'action perpendiculaire de quantités électriques égales et contraires. Les surfaces de niveau sont alors des plans coïncidant avec la direction du courant, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de différence de potentiel entre les cristaux sélénieux dans la direction du courant. Si les cristaux étaient arrangés d'une façon absolument régulière, il ne pourrait donc y avoir aucun changement du courant par l'action de la lumière, comme

Digitized by Google

dans le cas où un courant passe entre les deux plateaux également chargés d'un condensateur.

Mais, dès que le courant arrive parallèlement aux radiations lumineuses, l'électricité positive, ayant une tension relativement grande, circule autour des cristaux à travers la masse bonne conductrice de sélénium amorphe. Elle neutralise l'électricité négative qui s'y trouve et rend libre l'électricité positive. L'effet se traduit de la même façon qu'une augmentation de la conductibilité des cristaux: la résistance du recepteur diminue. Dès que la source lumineuse disparaît, l'influence cesse et l'état normal revient.

Il s'ensuit qu'il ne peut y avoir aucun rapport entre la force électromotrice engedrée par la lumière et la diminution de la résistance du récepteur, comme nos résultats l'ont clairement établi. En effet, la première ne dépend que de la surface cristalline frappée par les radiations, tandis que la seconde dépend du nombre des cristaux intermédiaires, à travers lesquels l'influence a lieu.

On s'explique aussi pourquoi les récepteurs de trop grande ou de trop petite résistance sont beaucoup moins sensibles que ceux dont la résistance varie entre 50,000 ohms et 150,000 ohms. Les seconds, comme du reste leur meilleure conductibilité semble l'indiquer, contiennent trop peu de cristaux et beaucoup de masse amorphe bonne conductrice. La surface cristalline exposée à la lumière n'est donc pas suffissamment grande, tandis que les premiers contiennent trop de cristaux et trop peu de masse conductrice, comme leur grande résistance nous le fait voir. La neutralisation de l'électricité déplacée dans les cristaux ne peut donc pas avoir lieu aussi complètement que dans les récepteurs dont la résistance ne dépasse pas les limites indiquées.

Enfin, le phénomène de la diminution de la sensibilité, liée à une diminution étonnante de la résistance du récepteur, peut être expliquée par la formation, sur les faces des cristaux, d'une couche chimique bonne conductrice, produite par l'air et par le gaz, qui se développe dans le sélénium pendant qu'on le chauffe. En effet, l'action de la lumière est, en général, maximum le jour même de la fabrication du récepteur; elle diminue rapidement avec le temps et finit par devenir nulle. M. Siemens a déjà observé que le len-

Digitized by Google

demain de la fabrication la diminution est brusque, la sensibilité étant à peine la moitié de sa valeur primitive.

Un courant alternatif peut quelquefois rendre, pour peu de temps, une petite fraction de la sensibilité en réélevant en même temps considérablement la résistance de la plaque sélénieuse. Cela tient peut-être à ce que les secousses produites par le courant de la bobine d'induction brisent la couche chimique bonne conductrice, qui offre alors plus de résistance au courant et en même temps les rayons peuvent parvenir de nouveau plus ou moins complètement aux faces des cristaux jusqu'à ce qu'une nouvelle couche se forme.

Digitized by Google

8.

ÜBER FURFUROLREACTIONEN.*

Von Dr. LADISLAUS v. UDRANSZKY.

III. Mitteilung.**

(Aus dem von Prof. *Baumann* geleiteten Universitätslaboratorium zu Freiburg im Breisgau).

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 12. November 1888 vom o. M. und Classenpräsidenten *Karl* v. *Than*.

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 28—41.

VI. Ueber die Verharzung des käuflichen Amylalkohols.

1. *Ursache der Verharzung.*

In einer früheren Arbeit *** habe ich bereits darauf hingewiesen, dass der käufliche Amylalkohol zu manchen chemischen Arbeiten — speciell zur Abtrennung von Farbstoffen aus sauren Flüssigkeiten — nur unter Berücksichtigung gewisser Cautelen verwendet werden darf, da er, besonders wenn die Einwirkung irgend einer stärkeren Säure mitspielt, sich zum Teil zersetzt und schliesslich einer partiellen Verharzung unterliegt. Es gelang damals durch verschiedene Experimente, festzustellen, dass der gewöhnliche Amylalkohol bei gewissen chemischen Proceduren schon an und für sich gefärbte Zersetzungsproducte liefert. Diese können natürlicherweise die Resultate der Untersuchung stören, indem sie der Reinheit der mit Hilfe des Amylalkohols dargestellten oder extrahirten Substanzen Schaden anthun.

Der Gährungsamylalkohol, so wie er den käuflichen Amyl-

* Vergl. Diese Berichte Bd. VI, p. 174. und Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. XII. S. 355 u. ff.

** Diese Mitteilung erschien auch Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XIII, p. 248 u. ff.

*** Orvosi Hetilap. 1888. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd XI. S. 545 u. ff.

Digitized by Google

alkohol darstellt, besteht — wie es ja allgemein bekannt ist — aus einem nicht immer constant gleichmässig zusammengesetzten Gemenge dreier isomerer Alkohole. Er enthält ausser diesen drei wesentlichen Bestandteilen auch noch andere Substanzen, welche aber nur in sehr geringer Menge in ihm vorkommen und als Verunreinigungen angesehen werden müssen. Einige dieser beigemengten Substanzen entstehen schon bei der alkoholischen Gährung, etliche andere werden aber wahrscheinlich erst beim Abdestilliren der ausgegohrenen Maischflüssigkeiten gebildet. Zu diesen Verunreinigungen des käuflichen Amylalkohols gehört auch das Furfurol, von welchem FÖRSTER * zuerst ermittelt hat, dass es einen regelmässigen Bestandteil des Fuselöls bildet. Das Furfurol kann im Amylalkohol sehr leicht nachgewiesen werden, so z. B. mit Anilin und Salzsäure. Der Nachweis gelingt aber noch viel leichter und sicherer, wenn man sich der — im I. Capitel dieser Mitteilungen ** besprochenen — α-Naphtholreaction bedient. Man kann mit Hilfe dieser Probe selbst in sehr kleinen Mengen der im Handel vorkommenden feinsten Amylalkohole *** die Gegenwart von Furfurol mit grosser Schärfe und Sicherheit erkennen.

Das Furfurol geht mit den verschiedensten Substanzen Farbenreactionen ein, und gibt selbst mit dem Amylalkohol bei Gegenwart von starker Schwefelsäure eine schön rote, der Furfurolreaction der Gallensäuren nahestehende Färbung, wie das MYLIUS † schon angeführt hat. Es erschien daher wahrscheinlich, dass dem im Amylalkohol stets enthaltenen Furfurol bei der Verfärbung und Verharzung des käuflichen Amylalkohols eine gewisse Rolle zukommt.

2. *Darstellung des furfurolfreien Amylalkohols.*

Die Entscheidung der Frage — ob das Furfurol auf die Verfärbung und Verharzung des käuflichen Amylalkohols tatsächlich einen Einfluss hat, oder nicht — war begreiflicherweise an die

* Berichte d. deutsch. chem. Ges., Jahrg. XV, S. 230 u. 324.

** Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. XII, Heft Nr. 4.

*** Der zu den Versuchen benützte Amylalkohol wurde von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen.

† Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. XI, S. 495.

Digitized by Google

Darstellung und Untersuchung eines furfurolfreien Amylalkohols gebunden. Die Gewinnung eines solchen musste daher allererst angestrebt werden. Es wurden zunächst Versuche darüber angestellt, wie weit man den käuflichen Amylalkohol durch fractionirte Destillation reinigen kann. Der Amylalkohol siedet bekanntlich bei *131—132°* C., um ihn aber vollkommen abdestilliren zu können, muss man schliesslich die Temperatur noch weiter steigern. Je reiner der Amylalkohol, um so kleiner ist dann natürlicherweise der hochsiedende Teil desselben, welcher aus dem Furfurol (Siedepunkt: *162°* C.) und neben diesem noch aus einigen anderen Substanzen, so z. B. einigen höheren Homologen des Amylalkohols etc. besteht. Wenn man also den käuflichen Amylalkohol bei einer Temperatur von *132°* C. der Rectification unterwirft, so gelingt es zwar, mit den ersten Fractionen des Destillates einen reineren, d. h. furfurolärmeren Amylalkohol zu gewinnen, doch geht diese Rectification über eine gewisse Grenze nicht hinaus. Es bleiben schliesslich doch noch geringe Mengen Furfurol im Amylalkohol zurück, und diese können selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht mehr zurückgehalten werden. Ist diese gewisse Grenze einmal erreicht, dann kann man in den einzelnen Fractionen des Destillates nicht mehr — soweit es sich wenigstens mit Hilfe der *α*-Naphtholreaction beurteilen liess — einen wesentlichen Unterschied in dem Gehalte an Furfurol erzielen.

Weitere Versuche der vollständigen Abtrennung des Furfurols, d. h. der Gewinnung eines furfurolfreien Amylalkohols — so u. A. mit Hilfe von Tierkohle —, führten ebenso wenig zu einem irgend wie befriedigenden Resultate. Es wurde deshalb in der Folge die Zerstörung des Furfurols im Amylalkohol, resp. dessen Ueberführung in nicht flüchtige Verbindungen versucht. Zu diesem Zwecke wurde der Amylalkohol mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, dann im Dampfbad mehrere Stunden lang erhitzt und schliesslich mit einem Dampfstrom überdestillirt. Trotzdem aber relativ grosse Mengen von Silberoxyd verbraucht wurden und sich ein reichlicher Silberspiegel im Kochkolben ausgebildet hat, war es doch, selbst bei öfterer Wiederholung der Procedur, nicht möglich, auf diese Weise einen furfurolfreien Amylalkohol darzustellen. Ebenso resultatlos blieben die Experi-

Digitized by Google

mente mit Natriumbisulfit und mit Kaliumpermanganat. Es soll noch erwähnt werden, dass bei Anwendung dieser letzteren Substanz beträchtliche Verluste an Amylalkohol entstehen. Das übermangansaure Kalium scheint auf den Amylalkohol selbst leichter einzuwirken, wie auf das darin enthaltene Furfurol.

Versuche, bei welchen concentrirte Salzsäure zur Zerstörung des Furfurols verwendet wurde, haben den erwünschten Erfolg ebenfalls nicht herbeigeführt. Es gelang aber schliesslich, einen so gut wie furfurolfreien Amylalkohol zu gewinnen, indem concentrirte Schwefelsäure zur Reaction benützt wurde. Der Amylalkohol wurde mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, und am Dampfbad 8 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit ward sehr bald gelb, braun, schliesslich schwarzbraun. Der Amylalkohol wurde nach dem Erkalten von der Säure möglichst getrennt, mit Calciumcarbonat geschüttelt, von den Kalksalzen abfiltrirt, in einem geräumigen Kolben auf destillirtes Wasser geschichtet, und dann mit dem Dampfstrom überdestillirt. Das im Kolben zurückgehaltene Wasser färbte sich schön goldgelb; nach vollständigem Verjagen des Amylalkohols fielen ausserdem schwarze, schmierige Massen aus. Der Amylalkohol in der Vorlage wurde von dem condensirten Wasser abgehoben und der geschilderten Procedur wieder unterworfen. Das *4—5*-malige Wiederholen des Verfahrens ergab schliesslich einen Amylalkohol, welcher mit α-Naphthol und concentrirter Schwefelsäure nur noch eine sehr undeutliche Furfurolreaction zeigte.

Die Gewinnung eines vollkommen furfurolfreien Amylalkohols wurde aber erst durch die Verseifung von amylschwefelsaurem Kalium erreicht. Das im Handel vorkommende amylschwefelsaure Salz konnte zu diesem Zwecke nicht unmittelbar verwendet werden. Es ist nämlich durch Furfurol ebenfalls verunreinigt. Zur Reindarstellung des Salzes wurde dasselbe in wenig warmem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Aether * versetzt. Es fiel dann das Salz in Form von krystallinischen Blättchen aus. Das amylschwefelsaure Kalium

* Der zu diesem Verfahren benützte Alkohol und Aether wurde durch Behandlung mit Tierkohle und durch wiederholtes Abdestilliren gereinigt.

Digitized by Google

konnte auf diese Weise durch *3—4*-mal wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich in Gestalt von schneeweissen, fettglänzenden Blättchen erhalten werden, welche in Wasser gelöst und mit der *α*-Naphtholprobe geprüft, nur noch eine ganz schwache Furfurolreaction zeigten. Dass aus dem amylschwefelsauren Salz durch dieses Reinigungsverfahren tatsächlich relativ bedeutende Mengen von Furfurol abgetrennt worden sind, das konnte sehr leicht bewiesen werden, indem die alkoholisch-ätherische, von dem ausgeschiedenen Salz abgegossene Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet wurde. Der Rückstand zeigte eine sehr intensive Furfurolreaction.

Die Verseifung des so gereinigten amylschwefelsauren Kaliums mit Hilfe von Natronlauge hat keine befriedigende Ausbeute gegeben. Es wurde daher das Salz alsdann mit *10*-procentiger Schwefelsäure übergossen, und am Rückflusskühler im Dampfbad *5* Stunden lang erhitzt. Die Ausbeute war nun beinahe ganz quantitativ. Diese Methode des Verseifens hatte aber auch noch einen weiteren Vorteil. Durch die andauernde Einwirkung der starken Mineralsäure bei höherer Temperatur werden nämlich auch die letzten, dem Salze noch beigemengten Spuren von Furfurol entzogen, indem sie zur Bildung von gefärbten Verbindungen verbraucht werden, von welchen der Amylalkohol dann durch Destillation getrennt werden kann. Die gelbbraune Färbung des bei der Verseifung entstandenen Amylalkohols sprach schon für die Richtigkeit dieser Annahme. Als dann dieser abgetrennt, mit Calciumcarbonat geschüttelt, von den Kalksalzen abfiltrirt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, konnte andererseits im Destillate kein Furfurol mehr nachgewiesen werden.

Auf diese Weise gelang es also, einen vollkommen furfurolfreien Amylalkohol darzustellen.

3. *Eigenschaften des furfurolfreien Amylalkohols.*

Während der käufliche Amylalkohol mit Wasser geschüttelt eine starke Trübung zeigt, welche erst allmälig schwindet, erleidet der gereinigte Amylalkohol nur eine sehr vorübergehende Opalescenz beim Schütteln mit Wasser, und trennt sich schnell von diesem. Der widrige, die Schleimhäute der oberen Respirations-

Digitized by Google

wege intensiv reizende Geruch des käuflichen Amylalkohols ist bei dem gereinigten in viel abgeschwächterem Maasse vorhanden.

Der Unterschied in den Eigenschaften des käuflichen und des furfurolfreien Amylalkohols zeigt sich aber ganz besonders deutlich bei ihrem Verhalten gegen Alkalien und Säuren. Wenn man den gewöhnlichen Amylalkohol mit kalter concentrirter oder mit aufgekochter verdünnter Natronlauge schüttelt, so färbt sich das Gemisch alsbald citronen- bis schwach orangegelb, und es geht nach kurzem Stehen ein beträchtlicher Teil des gebildeten Farbstoffes in den Amylalkohol über. Dementgegen kann man den furfurolfreien Amylalkohol mit concentrirter Natronlauge anhaltend kochen, ohne dass sich die geringste Spur einer Verfärbung zeigte. Während der gewöhnliche Amylalkohol, mit *5—10%* *HCl* versetzt und am Sonnenlicht stehen gelassen, sich allmälig gelb, nach einigen Tagen aber braun färbt, und beim Erhitzen in sehr kurzer Zeit diese Dunkelfärbung erfährt, kann man den gereinigten furfurolfreien Amylalkohol selbst mit *25—30 Vol.-%* concentrirter Salzsäure Tage lang stehen lassen, ohne dass sich irgend welche Spur einer Verfärbung bemerken liesse. Kocht man den furfurolfreien Amylalkohol mehrere Stunden hindurch mit der genannten Quantität Salzsäure, so zeigt er auch nur eine ganz schwach gelbe Färbung.

Wenn man in einem Reagensglas unter den käuflichen Amylalkohol etwa das halbe Volum concentrirter Schwefelsäure schichtet, so entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein ziegelroter, sehr bald in Rot- und Violettbraun übergehender Farbenring. Vermischt man die Flüssigkeiten, so entsteht eine intensiv ziegelrote Färbung, welche nach kurzer Zeit einer bräunlichvioletten Färbung Platz gibt. Die braune Farbe des Gemisches nimmt bei längerem Stehenlassen desselben an Intensität noch zu. Der furfurolfreie Amylalkohol zeigt hingegen, über concentrirter Schwefelsäure geschichtet, gar keine Farbenerscheinung. Vermischt man ihn mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, so resultirt nur eine schwach bernsteingelbe Färbung, welche selbst nach Tage langem Stehen nicht intensiver wird. Ebenso bekommt diese Gelbfärbung nur einen ganz schwachen Stich ins Rote, wenn man ein Gemisch von 2 Teilen furfurol-

Digitized by Google

freien Amylalkohols und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure am Dampfbad erhitzt. Wird dagegen der käufliche Amylalkohol einer solchen Procedur unterworfen, so färbt er sich alsbald rot, — violett, — schliesslich schwarzbraun.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es gelungen ist, einen Amylalkohol darzustellen, welcher die unangenehmen Eigenschaften nicht mehr zeigt, die sonst den käuflichen Amylalkohol zur Extraction von Farbstoffen aus sauren Lösungen unverwendbar machen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass durch das beschriebene Reinigungsverfahren nicht nur das Furfurol, sondern auch noch andere Beimengungen entfernt worden sind, somit ein absolut reiner Amylalkohol vorlag. Immerhin muss das Furfurol als jene Verunreinigung des käuflichen Amylalkohols angesehen werden, welche für die Verfärbung und Verharzung hauptsächlich, ja vielleicht allein verantwortlich gemacht werden darf. Der Beweis hierfür konnte sehr leicht geliefert werden. Als nämlich der gereinigte, furfurolfreie Amylalkohol mit *0,15*% Furfurol versetzt wurde, zeigte er dieselben Farbenerscheinungen bei der Behandlung mit Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure, wie das von dem käuflichen Amylalkohol beschrieben worden war.

Giesst man zu einer Lösung von einigen Tropfen furfurolfreien Amylalkohols und *2* Tropfen *0,5*-procentigen Furfurolwassers in *1 cbcm.* reinstem Aethylalkohol, etwa *2 cbcm.* concentrirte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein lebhaft indigoroter Farbenring, welcher bei passender Ausführung des Experimentes recht lange Zeit gleich bleibt, und erst allmälig violettfarben wird. Neben diesem roten, respective blauen Farbenton ist auch noch ein brauner bei der Reaction zu bemerken; er ist immerhin sehr schwach, und zwar um so schwächer, je vorsichtiger die Reaction ausgeführt wird. Analysirt man diese Furfurolreaction des Amylalkohols mit dem Spectroscop, so findet man zur Zeit der Rotfärbung eine kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen *E* und *b* beginnt und bis *F* oder noch etwas darüber hinaus reicht. Der Streifen wird schmäler und schärfer, sobald die Farbe der Flüssigkeit in's Violette überzugehen beginnt, und er rückt zugleich in vielen Fällen parallel mit der Intensitätszunahme der Violettfärbung gegen den linken

Digitized by Google

Rand des Spectrums zu. Diese Wanderung des Absorptionsstreifens erfolgt sehr allmälig und ist nicht bei jeder Probe zu beobachten. Bei einigen Versuchen dauerte es mehrere Tage, bis die Verschiebung des Streifens bemerklich wurde.*

Ganz dieselben Farben- und Spectralerscheinungen sind zu beobachten, wenn man zu den Versuchen den käuflichen Amylalkohol benützt, und zwar ohne dass man auch noch Furfurolwasser zuzusetzen hätte. Das im gewöhnlichen Amylalkohol stets enthaltene Furfurol genügt schon für sich allein zur Reaction. Die Farben sind bei dieser Probe nicht so schön, wie bei der Furfurolreaction des gereinigten Amylalkohols. Es kann besonders die braune Nebenfärbung recht bedeutend werden, was wahrscheinlich auf die leichte Zersetzlichkeit noch anderer Verunreinigungen des käuflichen Amylalkohols zurückgeführt werden darf. Die Violettfärbung und die Spectralerscheinungen treten aber auch hier mit derselben Präcision und Regelmässigkeit ein, wie bei den Versuchen mit reinem Amylalkohol und Furfurolwasser. Nimmt man grössere Mengen des Amylalkohols zur Reaction, so wird die Färbung zu dunkel, um spectroscopisch analysirt werden zu können. Eben darum wurden zu den Versuchen immer nur kleine Mengen verwendet und zugleich die Verdünnung mit reinstem Aethylalkohol zur Hilfe genommen.

Die angeführten Ergebnisse der Spectraluntersuchung geben ebenfalls einen weiteren Beweis dafür, dass die Verfärbung des gewöhnlichen Amylalkohols als eine Furfurolreaction aufzufassen ist. Dass der käufliche Amylalkohol, mit Salzsäure versetzt und dem zerstreuten Sonnenlichte ausgesetzt — sobald die Verfärbung eingetreten —, einen Absorptionsstreifen zeigt, welcher dem des

---

* Es sei hier zugleich noch eine weitere Eigentümlichkeit der Furfurolreaction des Amylalkohols erwähnt, nämlich ihre grosse Beständigkeit. Während die meisten Furfurolreactionen in wenigen Stunden oder Tagen ihre Farbe verlieren, oder eine ganz andere, nicht mehr charakteristische Färbung bekommen, sind die Violettfärbung und die beschriebenen Spectralerscheinungen bei den Furfurolreactionen des Amylalkohols selbst nach Wochen noch ganz rein und scharf zu erkennen.

Digitized by Google

Hydrobilirubins nahe liegt, darauf hat zuerst F. HOPPE-SEYLER aufmerksam gemacht.*

4. *Quantitative Bestimmungen über die Verharzung des käuflichen Amylalkohols.*

Die auf seiner Verunreinigung durch Furfurol beruhende unangenehme Eigenschaft des käuflichen Amylalkohols — dass er sich nämlich unter gewissen Umständen verfärbt — kann demnach bei manchen chemischen Arbeiten zur Vortäuschung spectroscopisch charakterisirter Farbstoffe führen. Da der Amylalkohol vielfach zur Extraction von solchen Substanzen — und zwar oft von sehr geringen Mengen — gebraucht wird, schien es andererseits wünschenswerth, zu bestimmen, inwieweit der käufliche Amylalkohol durch Hinterlassung von Zersetzungsproducten die Resultate der Untersuchung stören kann.

Ein im Laufe der weiter oben citirten Arbeit ausgeführter Versuch** zeigte schon, dass bei Benützung des käuflichen Amylalkohols zur Abtrennung gewisser Substanzen aus sauren und zugleich erwärmten Flüssigkeiten beträchtliche Mengen von Verharzungsproducten entstehen können, welche dann natürlicherweise dem eigentlichen Untersuchungsmaterial anhaften. Bei jenen Versuchen kam es aber nicht darauf an, die Quantität des zur Operation verwendeten Amylalkohols in Betracht zu nehmen. Es mussten daher neue Experimente ausgeführt werden, damit Einsicht darüber gewonnen werde, wie bedeutend die relative Menge der Verharzungsproducte sein kann, welche der käufliche Amylalkohol liefert.

150 gr. käuflichen Amylalkohols wurden mit *150 cbcm.* *10*-procentiger Salzsäure versetzt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben am Dampfbad bis zum Eintritt der Braunfärbung erhitzt. Der Amylalkohol wurde dann von der Säure getrennt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, abfiltrirt und im

* Berichte d. d. chem. Ges. Jahrg. XVIII, S. 602. Vgl. auch meine Untersuchungen: Orvosi Hetilap 1888. Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XI, S. 545.

** Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. XI, S. 546 u. 549.

Digitized by Google

Dampfstrom überdestillirt. Es blieb im Kolben eine goldgelbe, wässerige Lösung zurück, in welcher schwarze, harzige Schüppchen schwammen. Diese wogen nach dem Trocknen im Dampfschrank: *0,0425 gr.* Es wurden also bei dieser Behandlung des käuflichen Amylalkohols *0,028*% Verharzungsproducte daraus gewonnen.

Der furfurolfreie Amylalkohol zeigte bei derselben Behandlung — selbst nach Stunden langem Kochen — keine Verfärbung und hinterliess keinen Rückstand beim Abdestilliren. Man kann aber aus ihm Verharzungsproducte sehr leicht gewinnen, wenn man ihn mit Furfurol versetzt. Als nämlich *50 gr.* furfurolfreien Amylalkohols mit *50 cbcm. 10*-procentiger Salzsäure und *0,3 gr.* Furfurol am Dampfbad bis zum Eintritt der Braunfärbung gekocht, nachher mit kohlensaurem Calcium behandelt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurden, blieben *0,0275 gr.* also *0,055*% verharzte Massen zurück. Der von diesen abdestillirte Amylalkohol zeigte eine kräftige Furfurolreaction; es war also nur ein Teil des zugesetzten Furfurols zur Bildung der Verharzungsproducte verwendet worden. Hierauf deutete übrigens auch schon die, zur Quantität des benützten Furfurols relativ geringe Ausbeute an Verharzungsproducten. Diese Erscheinung stimmt aber auch mit der schon angeführten Beobachtung überein, dass es nämlich mit Hilfe von Salzsäure nicht gelingt, den käuflichen Amylalkohol von dem beigemengten Furfurol vollkommen zu befreien.

Die Menge der aus dem käuflichen Amylalkohol entstehenden Verharzungsproducte wird noch grösser, wenn man den mit Säuren in Berührung gewesenen Amylalkohol ohne vorherige Neutralisation abdestillirt, und die Destillation nicht mit Wasserdämpfen, sondern bei der Siedetemperatur des Amylalkohols ausführt. Der Amylalkohol nimmt nämlich recht grosse Mengen von der Säure in sich auf, und diese wirken dann bei der höheren Temperatur noch viel kräftiger auf ihn ein.

Als *38 gr.* käuflichen Amylalkohols mit einer Salzsäure von *1,07* spec. Gew. geschüttelt, von dieser abgehoben und dann ohne Weiteres aus einer Retorte im Oelbade abdestillirt wurden, blieben *0,028 gr.*, also *0,074*% Verharzungsproducte zurück.

Digitized by Google

5. *Der furfurolfreie Amylalkohol als Extractionsmittel.*

a) Für die Abtrennung von Farbstoffen.

Aus den geschilderten Versuchen geht es hervor, dass der käufliche Amylalkohol recht unverlässlich ist bei solchen chemischen Arbeiten, wo höhere Temperatur und Säuren auf ihn einwirken. Er kann aber auch unter der Einwirkung von Alkalien Farbstoffe bilden. Es ist daher ohne Weiteres einleuchtend, dass mit dem käuflichen Amylalkohol extrahirte Farbstoffe bezüglich ihrer Reinheit einer besonderen Prüfung bedürfen. Bei Verwendung des gereinigten, furfurolfreien Amylalkohols ist man der Gefahr einer unerwünschten Verfärbung oder Verharzung nicht mehr ausgesetzt. Ein solcher kann demnach diesbezüglich ohne jedwedes Bedenken zu Zwecken von chemischen Operationen benützt werden.

b) Für die Extraction geringer Mengen von Substanzen, so z. B. bei forensischen Untersuchungen auf Alkaloide.

Der Amylalkohol ist bekanntlich seit ERDMANN's und v. USLAR's * Untersuchungen ein wertvolles Hilfsmittel bei der forensischen Untersuchung auf Alkaloide geworden. Da es sich bei diesen Untersuchungen meistens um sehr kleine Mengen von Substanzen handelt, deren Gewicht leicht geringer sein kann, als dasjenige der Verharzungsproducte, welche aus dem bisher sogenannten «reinen» Amylalkohol gebildet werden können, schien es geboten, durch besondere Experimente festzustellen, inwieweit der Furfurolgehalt des käuflichen Amylalkohols eine derartige Verwendung desselben stören kann. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche der Extraction von bekannten Mengen Morphins aus Fleischteilen mit Hilfe des sogenannten «reinen» und des von mir dargestellten furfurolfreien Amylalkohols vorgenommen, bei welchen Experimenten ich der freundlichen Mitwirkung des Herrn Apothekers M. HOFFMANN mich zu erfreuen hatte.

1 ctgr. Morphium hydrochloricum wurde in *10 cbcm.* Fleisch-

---

* Vgl. FR. JUL. OTTO's «Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc.», VI. Auflage, Braunschweig 1884, S. 115 u. ff.

Digitized by Google

brei verrührt; das Gemenge dann in zwei gleiche Teile geschieden. Bei der weiteren Bearbeitung* kam für den einen Teil immer der gereinigte, furfurolfreie, für den anderen dagegen der käufliche Amylalkohol zur Verwendung. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die Quantitäten der angewendeten Reagentien bei den beiden Portionen die gleichen waren. In den Rückständen der ersten, aus der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol gewonnenen Auszüge war schon ein deutlicher Unterschied zu bemerken. Der furfurolfreie Amylalkohol hat eine weisse, krystallinische Abscheidung hinterlassen; nach dem Verdunsten des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges ist dagegen eine bräunliche, schmierige Masse zurückgeblieben, welche gar keine krystallinische Structur erkennen liess. Der Unterschied nahm nur zu, nachdem die Rückstände in warmem, schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurden, dieses mehreremal mit Amylalkohol ausgeschüttelt, nachher mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann das Morphin daraus wieder mit Amylalkohol extrahirt und der Amylalkohol verdunstet wurde. Mit den Rückständen wurden dann einige Morphinreactionen ausgeführt. Wesentliche Differenzen in dem Ausfall der Reactionen waren nicht vorhanden. Nur bei der HUSEMANN'schen Probe war die Rotfärbung einigermaassen beeinträchtigt durch die braune Nebenfärbung, welche bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rückstand des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges, durch weitergehende Zersetzungen der aus dem Amylalkohol stammenden harzigen Massen bedingt wurden. Bei Anstellung der PELLAGRI'schen Reaction war ausserdem die Grünfärbung in der mit gereinigtem, furfurolfreiem Amylalkohol behandelten Portion viel schöner eingetreten, wie in der anderen.

Dass aus dem gereinigten, furfurolfreien Amylalkohol darin gelöste Substanzen schöner auskrystallisiren, wie aus dem käuflichen, — dafür kann noch ein Beispiel angeführt werden. *10 cbcm.* etwas angefaulten Fleischbreies wurden nämlich derselben Behandlung unterworfen, wie bei dem vorigen Versuch — aber ohne dass auch Morphin zugesetzt worden wäre —, um zu sehen, ob

* Vgl. hierüber: l. c. des OTTO'schen Handbuches.

Digitized by Google

der Rückstand des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges nicht vielleicht irgendwelche Morphinreaction geben und somit die Gegenwart von Morphin vortäuschen könnte. Dies war nicht der Fall. Die beiden Rückstände waren aber auch hier sehr verschieden. Der mit käuflichem Amylalkohol dargestellte war vollkommen amorph und schmierig. Aus der Portion dagegen, welche mit gereinigtem, furfurolfreiem Amylalkohol behandelt wurde, schieden sich schöne, wasserhelle Prismen aus, die die Eigenschaften und Reactionen des Kreatinins zeigten.

Im Hinblick auf die hier angeführten Versuche muss es als wünschenswert bezeichnet werden, dass der furfurolfreie Amylalkohol bald ein Handelsproduct werde, da die Darstellung kleiner Quantitäten desselben in Laboratorien sehr mühsam und zeitraubend ist.

VII. Ueber den Nachweis von Fuselöl in Spirituosen.

Angesichts der schönen, nicht vergänglichen Farbe und des speciellen Spectralverhaltens, welche die Furfurolreaction des Amylalkohols charakterisiren, war es naheliegend, zu versuchen, ob man diese Probe nicht vielleicht zur Erkennung des Amylalkohols, resp. zum Nachweis des Fuselöls in Spirituosen verwerten könnte.

Das Fuselöl enthält bekanntlich ausser dem Amylalkohol noch verschiedene andere Substanzen, so z. B. mehrere Aldehyde und Alkohole der aliphatischen Reihe etc. Es musste daher untersucht werden, ob diese anderen Bestandteile des Fuselöls auf die Furfurolreaction des Amylalkohols einen störenden Einfluss haben, oder nicht.

Die meisten Rohsprite zeigen schon direct bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Verfärbung, in welcher der violette Farbenton vorherrscht * und welche bei der Spectralanalyse auch den Absorptionsstreifen von der Furfurolreaction des Amylalkohols erkennen lässt. Das im Rohsprit, eigentlich in der fuseligen Beimengung desselben enthaltene Furfurol genügt

* Vgl. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XII, S. 366.

Digitized by Google

oft allein zur Hervorrufung einer schönen Furfurolreaction des gleichzeitig vorhandenen Amylalkohols. Die Farben sind aber nicht immer rein, und meistens sehr dunkel.

Diese Schwierigkeit wird beseitigt, wenn man den Weingeist mit reinstem Aethylalkohol verdünnt und dann, entsprechend der Verdünnung, Furfurolwasser zusetzt. Dabei verschwindet der die Furfurolreaction des Amylalkohols störende Einfluss anderer Bestandteile des Rohsprits.

Unter Beobachtung der genannten Bedingungen gelingt es — wie Controllversuche gezeigt haben —, einen Gehalt an Amylalkohol von *1 : 10000* im Weingeist mit Sicherheit zu erkennen. Bei dieser Verdünnung ist die Färbung aber so schwach, dass die Untersuchung mit dem Spectroscop negativ ausfällt. Die Grenze für die spectroscopische Untersuchung liegt bei einer Verdünnung von *1 : 4000—5000.*

Die Ausführung der Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl geschieht am besten in folgender Weise:

5 cbcm. des Weingeistes werden mit *2* Tropfen *0,5* procentigen Furfurolwassers versetzt. Man lässt dann zu der Flüssigkeit etwa *5 cbcm.* concentrirte Schwefelsäure zufliessen, indem man durch Abkühlen dafür sorgt, dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über *60°* C. steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein roter, allmälig in Violett übergehender Farbenring, welcher nach unten und nach oben durch einen bräunlichen Saum begrenzt ist. Enthält der zu prüfende Weingeist viel Fusel, so ist die Rotfärbung schon gleich so intensiv, dass auch die Spectraluntersuchung vorgenommen werden kann. Ist der entstandene Farbenring dagegen schwach, so lässt man am besten die Probe etwa eine halbe Stunde stehen, und befördert dann durch langsames Schwenken (und zugleich Abkühlung) des Gefässes das Vermischen der Flüssigkeiten. Als charakteristisch für den Amylalkohol, resp. Fuselgehalt des Weingeistes darf nur die in Violett übergehende Rotfärbung und der im vorhergehenden Capitel dieser Mitteilungen beschriebene Absorptionsstreifen gelten.

Bei Untersuchung von einem Weingeist, welcher unmittelbar nur eine sehr schwache Färbung zeigt, gelingt es doch, die

Digitized by Google

Probe mit überzeugender Schärfe zu gewinnen, wenn man den betreffenden Weingeist durch Verdunstung bei *60°* auf etwa den $^1/_{10}$-Teil seines Volums einconcentrirt. Es ist dann im Rückstande der Amylalkohol gewöhnlich so nach der Farbe der Furfurolreaction, wie auch nach den Spectralerscheinungen leicht zu erkennen. Man kann auch den Weingeist einer fractionirten Destillation unterwerfen und die letzte Fraction besonders prüfen.

Alkohole, die in Holzgefässen aufbewahrt werden, nehmen aus dem Holze Stoffe auf, welche mit Furfurol ebenfalls reagiren.* Diese Furfurolreactionen haben aber eine von der Furfurolreaction des Amylalkohols abweichende Farbe und zeigen auch keine Spectralerscheinungen. Mit Berücksichtigung dieser Momente kann man sich daher vor Täuschungen schützen.

Fällt die Reaction auf Amylalkohol, resp. Fusel, in dem fraglichen Weingeiste positiv aus, so kann man den Fuselgehalt sehr leicht auch annähernd abschätzen. Man hat nur den betreffenden Weingeist mit reinstem Aethylalkohol so weit zu verdünnen, dass die Grenze für das Auftreten der Spectralerscheinungen und weiterhin die Grenze für die Erkennbarkeit der Färbung erreicht wird. Durch eine einfache Umrechnung kann man dann aus den weiter oben angegebenen Zahlen den Fuselgehalt in ‰ oder % berechnen.

Der weitaus grösste Teil der bisher angewandten Methoden zum Nachweis von Fuselöl beruht darauf, dass man den Amylalkohol von dem Weingeist möglichst abzutrennen versucht, und entweder die hierdurch bedingte Veränderung in den physikalischen Eigenschaften des Weingeistes in Betracht nimmt, oder den Amylalkohol durch die Ueberführung in feste Verbindungen zur Wägung bringt. Dies Letztere ist der Fall z. B. bei der Methode von MARQUARDT,** der den Amylalkohol in isovaleriansaures Baryum umwandelt und aus dessen quantitativer Bestimmung auf den Fuselgehalt des Weingeistes einen Schluss zieht. Alle diese Methoden sind aber recht umständlich und bei der Untersuchung relativ

* Vgl. Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XII, S. 367.

** Berichte d. deutsch. chem. Ges., Jahrg. XV, S. 1370 u. 1661.

Digitized by Google

fuselarmer Weingeiste wenig brauchbar. Die JORISSEN'sche * Fuselprobe ist zwar leicht ausführbar und scharf, doch zeigt sie — wie es FÖRSTER ** ermittelt hat — nicht den Amylalkohol, sondern das darin enthaltene Furfurol an. Das Furfurol bildet aber nur einen kleinen Bruchteil der Beimengungen des Amylalkohols; es ist daher diese Reaction für den Nachweis geringer Mengen Fuselöls nicht hinreichend empfindlich.

Der besondere Vorzug der hier beschriebenen Reaction auf Fuselöl im Weingeist beruht nicht bloss auf der leichten Ausführbarkeit, sondern zugleich — wie es die vorliegenden Versuche zeigen — auf der grossen Schärfe und Empfindlichkeit.

---

* Berichte d. o. chem. Ges. Jahrg. XV, S. 230 u. 324.

** Ibidem, Jahrg. XIII, S. 2439.

Digitized by Google

9.

DAS GRÜNE ULTRAMARIN.*

Von Dr. J. SZILASI.

(Aus dem chem.-technischen Laboratorium des k. Josefs-Polytechnikum zu Budapest.)

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 16. April 1888 vom c. M. *Vincenz Wartha.*

Aus: «Mathematikai és Termeszettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VI, pp. 216—232.

Nach den schönen Untersuchungen von J. PHILIPP, R. HOFFMANN, K. HEUMANN und Anderen scheint es ausser Zweifel gestellt, dass das blaue Ultramarin ein selbstständiges chemisches Individuum sei; dagegen ist die Frage, ob das grüne Ultramarin auch als eine chemische Verbindung oder nur als eine Mischung von verschiedenen Ultramarinsorten aufzufassen sei, noch immer unentschieden. R. HOFFMANN[1] ist der Ansicht, dass das grüne Ultramarin keine chemische Individualität habe; aus seinen mikroskopischen Untersuchungen schliesst er, dass es zwischen weissem und blauem Ultramarin stehe; HEUMANN[2] und GUCKELBERGER[3] fanden dagegen, dass das grüne Ultramarin auch unter dem Mikroskop grün erscheint und halten es für sehr wahrscheinlich, dass ihm eine constante Zusammensetzung zukomme, wie das schon STÖLZEL[4] behauptet hatte.

Es ist selbstverständlich, dass, so lange die Frage, ob das grüne Ultramarin auch eine chemische Verbindung oder nur eine

* Diese Arbeit erschien unterdessen auch: J. Liebigs Annalen der Chemie 251. Bd. p. 97.

[1] Jahresb. über die Fortschritte der chem. Techn. *19*, 381; Liebigs Annalen *194*, 9.

[2] Liebigs Annalen *201*, 285.

[3] Daselbst *213*, 188.

[4] Daselbst *97*, 35.

Digitized by Google

Mischung sei, nicht entschieden ist, die «Ultramarinfrage» nicht gelöst werden kann. In der vorliegenden Arbeit habe ich es mir daher zur Aufgabe gemacht, diese Frage zu beantworten und so weit es möglich endgiltig zu entscheiden; ich habe zu diesem Zwecke die Einwirkung verschiedener Metallsalze auf grünes Ultramarin studirt.

Zur Analyse wurden drei Sorten Ultramarine verwendet. Eine Sorte wurde mir von der Fabrik Gebrüder STROBENTZ in Budapest, die zwei anderen von der Nürnberger Ultramarinfabrik gütigst zur Verfügung gestellt. Den Directionen der genannten Fabriken spreche ich für ihre Bereitwilligkeit meinen besten Dank aus.

Die gut ausgewaschenen Ultramarine erschienen unter dem Mikroskop (bei 600-facher Vergrösserung) schön grün und ganz homogen; freien Schwefel und Eisen enthielten sie nicht, auch waren sie ganz frei von anderen Beimengungen.

Die Analyse wurde nach HEUMANN* folgendermaassen ausgeführt:

Die mit heissem Wasser vollständig ausgewaschene, bei 140° getrocknete Substanz wurde mit viel Wasser fein angerührt und dann mit verdünnter Salzsäure vollständig zersetzt. Der Wasserzusatz muss so gross sein, dass sich keine Kieselsäure gallertartig abscheiden kann. Man filtrirt hierauf rasch mittels der Pumpe. Der grösste Teil der Kieselsäure geht hierbei in feinverteiltem Zustande durch's Filter und wurde im Filtrate nach der gewöhnlichen Methode abgeschieden. Der Rückstand auf dem Filter, der den sogenannten Thonrückstand und wenig Kieselsäure enthielt, wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, noch feucht in eine Platinschale gebracht und mit Sodalösung gekocht. Die so gelöste Kieselsäure wurde durch Abdampfen mit Salzsäure wieder abgeschieden und nach völligem Auswaschen mit der Hauptmenge der Kieselsäure vereinigt, der Thonrückstand aber geglüht und gewogen. Die Bestimmung der Thonerde und des Natriums geschah nach der gewöhnlichen Methode.

Die Bestimmung des gesammten Schwefels führte R. HOFF-

* Liebigs Annalen *199*, 253.

Digitized by Google

MANN durch Schmelzen des Ultramarins mit Soda, chlorsaurem Kali und Aetznatron aus, andere wieder oxydierten mit Brom. Ich wandte die Methode von K. HEUMANN an und verfuhr folgendermaassen: Die Substanz wurde in einem kleinen Porcellantiegel abgewogen und dieser in ein enges, fast horizontal gehaltenes Becherglas so eingeschoben, dass die Tiegelöffnung durch den Boden des Becherglases geschlossen war, hierauf wurde letzteres langsam aufgerichtet, so dass die Substanz vom Tiegel überdeckt blieb. Jetzt wurde eine circa 2 cm. hohe Schicht rauchender Salpetersäure zugesetzt und mit einem Uhrglase bedeckt. Die Zersetzung beginnt sogleich, aber es entwickelt sich, wie ich mich mittels Bleipapier überzeugt habe, keine Spur von Schwefelwasserstoffgas. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Zersetzung und Oxydation zu Ende geführt, die salpetersauren Salze durch Salzsäure zersetzt und nach Abscheidung der Kieselsäure die Schwefelsäure bestimmt.*

R. HOFFMANN machte zuerst darauf aufmerksam, dass das Ultramarin sehr hygroskopisch ist und sein Wasser auch bei 140° nicht vollständig abgiebt. Bei stärkerem Erhitzen verändert sich aber das Ultramarin durch Verlust an Schwefel und Aufnahme von Sauerstoff, man kann das Wasser nicht durch Glühen bestimmen. Die Bestimmung desselben geschah daher in der Weise, dass die bei 140° getrocknete Substanz in einer Verbrennungsröhre, deren vorderer Teil zur Absorption der schwefligen Säure trockenes Bleichromat enthielt, geglüht und das entweichende Wasser aufgefangen und gewogen wurde.

Die nach der beschriebenen Art ausgeführte Analyse ergab in Procenten folgende Resultate:

* Die im Handel vorkommende rauchende Salpetersäure enthält fast immer Schwefelsäure; zur Reinigung destillirte ich dieselbe über Silbernitrat. Das Destillat war dann völlig frei von Schwefelsäure.

Digitized by Google

I. *Grünes Ultramarin (von Gebr. Strobentz in Budapest).*

	1.	2.	3.	*Mittel.*
Wasser	2·19	2·21	—	2·20
Thonrückstand	1·90	1·70	—	1·80
Si	16·70	16·76	16·73	16·73
Al	15·97	15·82	15·94	15·92
Na	18·48	18·23	18·55	18·42
S	7·16	7·20	7·22	7·19

Werden Wasser und Thonrückstand, die keinenfalls zur Constitution des Ultramarins gehören, in Abzug gebracht und die Mittelwerte in Procente umgerechnet und mit Sauerstoff auf 100 ergänzt, so ergeben sich folgende Zahlen:

		Atomverhältniss.		
Si	17·43	0·622	oder	2·658
Al	16·57	0·606	«	2·590
Na	19·18	0·834	«	3·564
S	7·49	0·234	«	1
O	39·33	2·463	«	10·525
	100·00			

II. *Grünes Ultramarin DGG (aus Nürnberg).*

	1.	2.	*Mittel.*
Wasser	1·18	1·23	1·20
Thonrückstand	1·42	—	1·42
Si	17·14	17·21	17·18
Al	—	15·87	15·87
Na	18·24	18·12	18·18
S	6·92	7·02	6·97

Nach Berechnung auf wasser- und thonfreie Substanz ist die Zusammensetzung in Procenten:

		Atomverhältniss.		
Si	17·62	0·629	oder	2·808
Al	16·30	0·597	«	2·683
Na	18·66	0·812	«	3·633
S	7·17	0·224	«	1
O	40·25	2·521	«	11·254
	100·00			

Digitized by Google

III. *Grünes Ultramarin Nr. I. Extra (aus Nürnberg).*

	1.	2.	Mittel.
Wasser	1·22	1·16	1·19
Thonrückstand	1·41	—	1·41
Si	16·75	16·73	16·74
Al	16·15	—	16·15
Na	18·08	18·12	18·10
S	6·75	6·95	6·85

Die Mittelwerte auf wasser- und thonfreie Substanz umgerechnet und mit Sauerstoff ergänzt:

		Atomverhältnis.		
Si	17·18	0·615	oder	2·795
Al	16·57	0·607	«	2·759
Na	18·58	0·808	«	3·672
S	7·05	0·220	«	1
O	40·62	2·538	«	11·536
	100·00			

Es ist sehr bemerkenswert, dass die procentische Zusammensetzung dieser drei Ultramarine so auffallend übereinstimmt und da das eine in Budapest, die zwei anderen in Nürnberg fabricirt wurden, so macht es schon dieser Umstandes sehr wahrscheinlich, dass das grüne Ultramarin eine chemische Verbindung ist. Zur Bestätigung dessen stellte ich die Silber-, Blei- und Zinksalze des grünen Ultramarins dar.

Ueber Silberultramarin.

Dass das blaue Ultramarin eine chemische Verbindung mit constanter Zusammensetzung ist, bewies HEUMANN[1] dadurch, dass er durch Austausch des Natriums gegen *äquivalente Mengen* anderer Metalle Silber-, Lithium-, Kalium-Ultramarine darstellte.

Zur selben Zeit studirte auch PHILIPP[2] die Einwirkung des Silbernitrats auf Ultramarin, er behauptet aber, dass das Ultramarin durch Silberlösung zersetzt werde, unter Erzeugung eines

---

* Liebigs Annalen *199*, 253; *201*, 262; *203*, 174.

** Daselbst *183*, 132.

Digitized by Google

schmutziggelben Körpers, welcher mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt. UNGER* beschäftigte sich schon früher mit dieser Frage und fand, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Ultramarin keine Zersetzung stattfindet, sondern Silberultramarin entsteht; aber es gelang erst HEUMANN, das Silberultramarin in ganz reinem Zustande darzustellen. HEUMANN bereitete das Silbersalz auch aus grünem Ultramarin und constatirte, dass dieses nur dadurch sich von dem Silbersalze des blauen Ultramarins unterscheidet, dass es durch Chlornatrium wieder in *grünes* Ultramarin überführt werden kann.

Bei Darstellung des Silberultramarins verfuhr ich folgendermaassen:

20 g. ausgewaschenes Ultramaringrün (von STOBENTZ) wurden mit 50 bis 60 cbcm. 30-procentiger Silbernitratlösung in einer LINTNER'sche Druckflasche auf 120 bis 125° erhitzt; nach 48 Stunden wurde von der Flüssigkeit 20 cbcm. auspipettirt und durch eben soviel Silbernitratlösung ersetzt, dasselbe wiederholte ich noch ein zweites Mal. Das Erhitzen wurde 168 Stunden fortgesetzt, wobei die Temperatur Tag und Nacht 120 bis 125° blieb (zur Regulirung diente ein SCHULLER'scher Gasregulator); nachher wurde die Substanz mit Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch eine Silberreaction gab. Der so gewonnene und bei 130 bis 140° getrocknete Körper ist von grünlich-gelber Farbe und wird durch Säuren zersetzt, aber ohne dabei Schwefelwasserstoff zu entwickeln.

Die Analyse wurde nach HEUMANN mit einigen Abänderungen in folgender Weise ausgeführt:

Zur Bestimmung des Siliciums, Silbers, Aluminiums und Natriums wurde eine abgewogene Menge mit stark verdünnter Salzsäure zersetzt. Die über dem schwarzen Niederschlag befindliche Flüssigkeit wurde zuerst für sich eingedampft, um die darin enthaltene Kieselsäure unlöslich zu machen; dann erst wurde der Niederschlag zugefügt und wieder eingedampft. So wurde die Umhüllung von Schwefel- und Chlorsilber durch Kieselsäure vermieden. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure konnte dann

* DINGLER's polytechnisches Journal *212*, 224 und 301.

Digitized by Google

Aluminium und Natrium in Lösung gebracht und nach dem Filtriren in gewöhnlicher Weise bestimmt werden. — Der Rückstand, welcher die Kieselsäure und den Thonrückstand, ferner Silbersulfid und Silberchlorid enthielt, wurde nach dem Trocknen in Wasserstoffgas geglüht, um Chlor- und Schwefelsilber zu reduciren und dann mit Salpetersäure ausgezogen. Die Reduction und das Ausziehen mit Salpetersäure wurde noch zweimal wiederholt, wodurch alles Silber von Kieselsäure getrennt wurde. Die Kieselsäure und der Thonrückstand wurde nach dem Trocknen und Ausglühen abgewogen und das Silber in den vereinigten silberhaltigen Flüssigkeiten entweder durch Titration oder als Chlorsilber bestimmt.

Zur Bestimmung des gesammten Schwefels wird nach HEUMANN eine abgewogene Menge Substanz mit rauchender Salpetersäure oxydirt und der nach dem Eindampfen bleibende Rückstand mit Natriumkaliumcarbonat im Porcellantiegel geschmolzen. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgekocht, das zurückbleibende Silber als Chlorsilber bestimmt und in der wässerigen Lösung die Schwefelsäure gefällt. Ich hielt, da das Silber schon einmal bestimmt war, folgendes Verfahren für zweckmässiger: Eine abgewogene Menge Substanz wird mit rauchender Salpetersäure oxydirt, eingedampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, hierdurch wird mit der Kieselsäure das gesammte Silber als AgCl gefällt und im Filtrate kann die Schwefelsäure bestimmt werden. — Der Thonrückstand wurde nicht besonders bestimmt, sondern nach dem Verhältnisse berechnet, welches zwischen Kieselsäure und Thonrückstand im grünen Ultramarin besteht. — Das Wasser wurde in der bei 140° getrockneten Substanz in gleicher Weise wie bei Natriumultramarin bestimmt.

Bei sämmtlichen Analysen des Silberultramarins, wie auch später bei den Blei- und Zinkverbindungen, fand ich immer eine kleine Menge Natrium. Auch bei HEUMANN blieb circa 1 pCt. Alkali zurück, woraus man schliessen kann, dass das Natrium *nicht vollständig* durch andere Metalle substituirt werden kann. In Anbetracht aber der geringen Menge des Alkalimetalls, welches in der neuen Verbindung zurükbleibt, und da es schwer zu entscheiden ist, in welcher Weise dasselbe bei der Berechnung der Zusammen-

Digitized by Google

setzung der neuen Ultramarinverbindung berücksichtigt werden soll, hielt es HEUMANN für zweckmässiger, dasselbe ganz wegzulassen und habe auch ich bei der Zusammmenstellung der analytischen Resultate das Natrium ganz ausser Rechnung gelassen, wodurch selbstverständlich der Sauerstoff, welcher aus der Differenz berechnet wird, etwas zu gross ausfällt.

Die Analyse des aus Strobentz'schem grünem Ultramarin bereiteten und bei 140° getrockneten Silberderivats ergab folgendes Resultat:

	1.	2.	*Mittel.*
Wasser	1·90	1·81	1·86
Thonrückstand	0·94	0·80	0·87
Si	8·78	8·63	8·71
Al	9·40	9·42	9·41
Ag	48·82	48·79	48·81
Na	1·07	1·03	1·05
S	3·96	4·03	4·00

Nach Berechnung auf wasser- und thonfreie Substanz und Weglassen des Natriums ist die Zusammensetzung:

		Atomverhältniss.		
Si	8·95	0·320	oder	2·500
Al	9·65	0·353	«	2·758
Ag	50·18	0·466	«	3·643
S	4·11	0·128	«	1
O	27·11	1·698	«	13·265
	100·00			

Ueber Bleiultramarin.

Die Einwirkung der Bleisalze auf Ultramarin studirte bisher nur PHILIPP*; dieser sagt aber darüber nur soviel, dass blaues Ultramarin mit salpetersaurem Blei bei 160 bis 170° erhitzt einen schmutzig-gelben Körper giebt, der mit Salzsäure gekocht Schwefelwasserstoff entwickelt und dabei weiss wird. Dieser Körper konnte kein Bleiultramarin sein, da dasselbe mit Säuren durch Bildung von Schwefelblei schwarz wird. Ich habe die Einwirkung der Bleisalze auf grünes Ultramarin in derselben Weise unter-

* a. a. O. S. 161.

Digitized by Google

sucht, wie die der Silbersalze und es gelang mir nach dieser Methode reines Bleiultramarin darzustellen.

30 g. STROBENTZ'sche Ultramaringrün wurden mit 45 g. salpetersaurem Blei, gelöst in circa 100 cbcm. Wasser, in einer zugeschmolzenen Glasröhre sieben Tage lang ununterbrochen bei 140° erhitzt, Die Einwirkung war sehr langsam, so dass nach 7 Tagen die Substanz noch 3,6 pCt. Natrium enthielt. Das Erhitzen wurde deshalb mit einer neuen Bleilösung noch zwei Tage fortgesetzt. Das so erhaltene Product war, ähnlich der Silberverbindung, grünlich-gelb, mit Salzsäure und Salpetersäure wird es durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt, wobei auch Schwefelwasserstoff entweicht; Essigsäure zersetzt es aber ohne Schwefelwasserstoffentwickelung.

Die Analyse dieser Verbindung geschah folgendermaassen:

Eine abgewogene Menge bei 140° getrockneter Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt und zur Trockene verdampft. Bei der Filtration bleiben Kieselerde, Thonrückstand und Bleisulfat zurück, im Filtrat befindet sich ein Teil des Bleies, ferner Aluminium und Natrium: das Blei wurde mit Schwefelsäure, die Thonerde mit Ammoniak gefällt und das Natrium als schwefelsaures Natrium bestimmt. Der aus Kieselerde, Thon und Bleisulfat bestehende Rückstand wurde mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natrium behandelt, welches sich, wie ich gefunden habe, bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleisulfat quantitativ in kohlensaures Blei und Natriumsulfat umsetzt. Nach vollständigem Auswaschen wurde der Niederschlag in Salpetersäure aufgenommen und die Kieselerde durch Eindampfen unlöslich gemacht. Kieselerde und Thonrückstand wurden zusammen gewogen und der Thonrückstand, wie beschrieben, berechnet; Kieselerde und Thonrückstand wurde noch mit Fluorwasserstoff auf Reinheit geprüft.

In der mit doppelt kohlensaurem Natrium erhaltenen Lösung wird die in Lösung gegangene, aber gewöhnlich sehr kleine Menge Kieselsäure und der gesammte Schwefel bestimmt. Endlich wurde auch die kleine Menge Schwefelsäure bestimmt, welche sich in der ursprünglichen Lösung als schwefelsaures Natrium befindet und der so erhaltene Schwefel zum gesammten Schwefel addirt.

So wurde folgendes Resultat erhalten:

Digitized by Google

	1.	2.	Mittel.
Wasser	3·93	3·99	3·96
Thonrückstand	1·02	1·03	1·02
Si	9·58	9·51	9·55
Al	8·21	8·16	8·19
Na	0·93	1·06	1·00
S	4·06	3·94	4·00
Pb	46·02	46·23	46·13

Nach Abzug des Wassers und Thonrückstandes und Weglassen des Natriums berechnet sich die Zusammensetzung des Bleiultramarins folgendermassen:

		Atomverhältniss.		
Si	10·04	0·357	oder	2·725
Al	8·62	0·317	«	2·420
Pb	48·54	0·235	«	1·793 (*Na* 3·586)
S	4·21	0·131	«	1
O	28·59	1·786	«	10·525
	100·00			

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, wurde bei der Behandlung des grünen Ultramarins mit Bleisulfat das Natrium fast gänzlich durch Blei ersetzt und die Substituirung fand in *äquivalenter Menge* statt.

Zinkultramarin.

Auch das Verhalten des Ultramarins gegen Zinksalze wurde von PHILIPP zuerst untersucht.* Derselbe beobachtete, dass das grüne Ultramarin beim Kochen mit einer Lösung von Zinksulfat sich aufbläht und in eine blaue Masse verwandelt wird. In der Lösung fand er Spuren von Thonerde und viel Natrium, während das Ultramarin Zink enthielt. Es verlaufen hier nach PHILIPP's Meinung zwei verschiedene Processe zu gleicher Zeit: das grüne Ultramarin wird durch Entziehung von Schwefelnatrium in blaues verwandelt und das gebildete blaue Ultramarin wird in eine zinkhaltige Verbindung übergeführt. Durch seine quantitativen Untersuchungen glaubt PHILIPP bewiesen zu haben, dass das Natrium nicht direct gegen Zink ausgetauscht wird, sondern dass eine Zersetzung stattfindet. Die Verteilung des Schwefels, wie sie sich

* a. a. O. S. 155.

Digitized by Google

bei der Behandlung mit Säuren darstellt, ist aber in diesem Zersetzungsproduct dieselbe gebleiben, wie im ursprünglichen grünen Ultramarin, woraus PHILIPP folgert, dass die verschiedene Bindungsweise des Schwefels für die Constitution des Ultramarins nicht wesentlich sei.

PHILIPP erhitzte dann blaues Ultramarin mit Zinkvitriollösung bei 160 bis 170° und erhielt einen weissen Körper, welcher viel zinkfreie Thonerde und Natrium enthielt, woraus PHILIPP folgert, dass bei längerem Einwirken wahrscheinlich gänzliche Zersetzung eintritt. Später** fand er, dass die Einwirkung des Zinkvitriols nur *bis zu einer bestimmten Grenze* stattfindet und dass die Zinksulfatlösung nur das dem Ultramarin beigemengte Silicat zersetzt, während das Ultramarin selbst nicht angegriffen wird. Grünes Ultramarin fand er weniger widerstandsfähig und in diesem konnte er etwas mehr Natrium durch Zink ersetzen, als im blauen.

Die Einwirkung des Zinksulfats auf grünes Ultramarin untersuchte ich folgendermaassen:

20 g. ausgewaschenes und bei 100° getrocknetes Ultramarin wurden mit 100 cbcm. 30-procentiger Zinkvitriollösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 140 bis 145° erhitzt. (Das Zinksulfat hatte ich selbst dargestellt und durch mehrmalige Krystallisation gereinigt.) Die Masse blähte sich auf, wurde nach 20-stündigem Erhitzen bläulich und enthielt noch 6 pCt. Na; nach weiterem 30-stündigen Erhitzen erhielt ich einen rein weissen Körper, welcher gut ausgewaschen und bei 140° getrocknet nur noch 0,7 pCt. Na enthielt. In der Flüssigkeit war keine Thonerde nachweisbar.

Die Analyse des so gewonnenen Zinkultramarins geschah nach der folgenden Methode:

Eine abgewogene Menge der bei 140° getrockneten Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die salpetersauren Salze durch Salzsäure zerstört und nach Abscheidung der Kieselsäure im Filtrate die Schwefelsäure bestimmt. Eine andere Portion wurde mit Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdampft und Kieselsäure + Thonrückstand abgeschieden un gewogen. Der Thonrück-

* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *10*, 1227.

Digitized by Google

stand wurde dann nach der beschriebenen Methode berechnet. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure und essigsaurem Natrium versetzt und das Zink als Schwefelzink bestimmt. Das Filtrat vom Schwefelzink wird eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Zur Bestimmung des Natriums wurde eine abgewogene Menge Substanz nach Zusatz von Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff zersetzt, Zink und Aluminium gefällt und das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt. Die Bestimmung des Wassers geschah in gleicher Weise wie bei den anderen Ultramarinen.

Die bei 140° getrocknete Zinkverbindung enthielt:

	1.	2.	Mittel.
Wasser	10·90	11·10	11·00
Thonrückstand	1·51	1·56	1·53
Si	14·14	14·17	14·16
Al	11·80	11·86	11·83
Zn	19·78	19·98	19·88
Na	0·72	—	0·72
S	5·86	5·66	5·76

Nach Berechnung auf wasser- und thonfreie Substanz und Weglassen des Natriums und mit Sauerstoff ergänzt, ist die Zusammensetzung:

		Atomverhältniss.			
Si	16·18	0·577	oder	2·800	
Al	13·53	0·497	«	2·412	
Zn	22·73	0·350	«	1·700	(*Na* 3·400)
S	6·58	0·206	«	1	
O	40·98	2·567	«	12·461	
	100·00				

Es ist auffallend, dass diese Verbindung sehr viel Wasser enthält, welches auch bei längerem Trocknen bei 140° nicht weggeht; dennoch ist es nicht wahrscheinlich, dass dieses Wasser zur Constitution gehören sollte. — Die Substitution des Natriums durch Zink geschieht auch hier in äquivalenten Mengen und ist beinahe ganz vollständig, während PHILIPP nur bis zu einer gewissen Grenze das Natrium durch Zink ersetzen konnte. Es kann hier aber nicht eine Zersetzung stattfinden, weil das Atomverhältniss dasselbe bleibt, wie im ursprünglichen grünen Ultramarin, so dass diese Verbindung als ein wirkliches Zinkultramarin anzusehen ist.

Digitized by Google

Zur besseren Uebersicht stelle ich die erhaltenen Resultate in den folgenden Tabellen zusammen:

A. Zusammensetzung.

100 Gewichtsteile Ultramarin enthalten (auf Wasser- und thonfreie Substanz berechnet		*Si*	*Al*	*Na*	*S*	*O*
I.	Grünes Ultramarin von Gebr. Strobentz in Budapest	17·43	16·57	19·18	7·49	39·33
II.	Grünes Ultramarin DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik	17·62	16·30	18·66	7·17	40·25
III.	Grünes Ultramarin Extra Nr. I von der Nürnberger Ultramarinfabrik	17·18	16·57	18·58	7·05	40·62
IV.	Silberultramarin aus Strobentz'schem Grün	8·95	9·65	*Ag.* 50·18	4·11	27·11
V.	Bleiultramarin aus Strobentz'schem Grün	10·04	8·62	*Pb.* 48·54	4·21	28·59
	Zinkultramarin aus Strobentz'schem Grün	16·18	13·53	*Zn.* 22·73	6·58	40·98

B. Atomverhältniss.

		Si	*Al*	*M'*	*S*	*O*
I.	Grünes Ultramarin von Gebr. Strobentz in Budapest	2·658	2·590	3·564	1	10·525
II.	Grünes Ultramarin DGG von der Nürnberger Ultramarinfabrik	2·808	2·683	3·633	1	11·254
III.	Grünes Ultramarin Extra Nr. I von der Nürnberger Ultramarinfabrik	2·795	2·759	3·672	1	11·536
IV.	Silberultramarin	2·500	2·758	3·643	1	13·265
V.	Bleiutramarin	2·725	2·420	3·586	1	10·525
VI.	Zinkultramarin	2·800	2·412	3·400	1	12·461

Digitized by Google

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, dass die aus verschiedenen Fabriken stammenden grünen Ultramarine fast dieselbe Zusammensetzung haben, was vielleicht Zufall ist, sicher aber ist es, und eben darauf wollte ich Gewicht legen, dass durch Einwirkung von Metallsalzen auf grünes Ultramarin neue Ultramarinverbindungen entstehen, die sich vom ursprünglichen Ultramarin nur dadurch unterscheiden, dass sie an Stelle von Natrium andere Metalle enthalten, so zwar, dass die Substitution nach äquivalenten Mengen vor sich geht und das Atomverchältniss immer dasselbe bleibt.

Dass den beschriebenen Metallverbindungen des grünen Ultramarins wirklich dieselbe Constitution zukommt wie dem Natriumultramarin, wird dadurch ausser Zweifel gestellt, dass es gelingt, dieselben wieder in das ursprüngliche Natriumultramarin zurückzuverwandeln. Meine diesbezüglichen Versuche sind noch nicht beendet, nur die Regenerirung des grünen Ultramarins aus dem Silberultramarin ist bisher vollständig gelungen und will ich die erhaltenen Resultate im Folgenden kurz mitteilen.

Im Ganzen habe ich bei dieser Rückverwandlung das Verfahren befolgt, mittels dessen HEUMANN* das aus blauem Ultramarin erhaltene Silberultramarin wieder rückwärts in Natriumultramarin überführte: 5 g. Silberultramarin wurden mit 25 g. Jodnatrium vermischt und im bedecktem Porzellantiegel bis eben zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser und verdünnter Cyankaliumlösung ausgelaugt, wodurch das gebildete Jodsilber in Lösung geht. Das mit Wasser vollständig augewaschene Product ist hellgrün, verhält sich wie grünes Natriumultramarin und enthält nur einige Zehntel Procente Silber. Die Analyse dieser bei 140° getrockneten Verbindung ergab in Procenten:

	1.	2.	*Mittel.*
Wasser	1·53	1·51	1·52
Thonrückstand	1·76	1·77	1·77
Si	16·39	16·45	16·42
Al	15·08	15·44	15·26
Na	18·24	18·40	18·32
Ag	0·28	—	0·28
S	6·60	6·80	6·70

* A. a. O.

Digitized by Google

Nach Berechnung auf wasser- und thonfreie Substanz und Weglassen des Silbers ist die Zusammensetzung:

		Atomverhältniss	
Si	16·98	0·603	oder 2·791
Al	15·78	0·577	« 2·653
Na	18·94	0·814	« 3·768
S	6·93	0·216	« 1
O	41·37	2·585	« 11·970
	100·00		

Das Atomverhältniss des ursprünglichen und des regenerirten Natriumultramarins vergleicht sich wie folgt:

	Ursprüngliches	*Aus Silberultramarin regenerirtes Natriumultramarin*	
		1.	2.
Si		2·658	2·791
Al		2·590	2·653
Na		3·564	3·768
S		1	1
O		10·525	11·970

Aus diesem Versuche ist daher zu ersehen, dass durch die Substituirung des Natriums durch Silber und des Silbers wieder durch Natrium weder die Zusammensetzung der Ultramarine noch das Atomverhältniss sich wesentlich verändert hat, dass vielmehr dieser regenerirte Körper, abgesehen von dem ganz kleinen Silbergehalte, nichts anders ist als grünes Natriumultramarin.

Ueber meine Versuche mit Zink- und Bleiultramarin will ich demnächst berichten.

Meine Versuche liefern, wie ich glaube, einen starken Beweis dafür, dass das grüne Ultramarin eine chemische Verbindung ist und als solche eine constante chemische Zusammensetzung hat. Ich will damit nicht behaupten, dass demnach einem *jeden* grünen Ultramarin *dieselbe* chemische Formel zukomme, es giebt ja auch verschiedene Sorten blauer Ultramarine, und jede Sorte kann eine andere Zusammensetzung haben: so sind die kieselarmen anders zusammengesetzt als die kieselreichen. Ebenso können die ver-

Digitized by Google

schiedenen Sorten grüner Ultramarine verschiedene, aber constante Zusammensetzung haben.

Ich gedenke auch die Einwirkung anderer Metallsalze auf grünes Ultramarin zu untersuchen und hoffe auf diese Weise die chemische Constitution des grünen Ultramarins endgiltig feststellen zu können.

Herrn Prof. Dr. V. WARTHA, in dessen Laboratorium ich diese Arbeit ausführte und der mir seinen Rat zu Teil werden liess, spreche ich meinen besten Dank aus.

Digitized by Google

10.

EIN INTERESSANTER FALL DER HETEROGENESIS BEI DEN RÄDERTIEREN.

(Hierzu Tafel I.)

Von Dr. EUGEN v. DADAY,

C. M. DER AKADEMIE, PRIVATDOCENT AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 14. Mai 1888 vom o. M. *Theodor Margó.*

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesitő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 11—26.

EHRENBERG, der durch eingehendes Studium und durch sorgfältige Sammlung der, von den Forschern, die vor ihm wirkten, gebotenen Daten die Litteratur der Rädertiere begründete, war der Ansicht, dass dieselben Hermaphroditen seien. Er vermeinte nämlich ausser den weiblichen Genitalien, in den auf beiden Seiten des Körpers befindlichen Wassergefässen und in der pulsirenden Blase im Inneren jedes Individuums auch die männlichen Genitalien zu entdecken, besonders die Samenleiter und den Samenbehälter.

Seine Hypothese, unterstützt durch seine Autorität, blieb volle 10 Jahre in Geltung und begann erst dann an Geltung zu verlieren, als BRIGHTWELL in 1848 das erste männliche Rädertier entdeckte, und dessen Begattung beobachtete. Ein Jahr später fand auch DALRYMPLE ein männliches Räderthier bei der *Asplanchna anglica;* doch hielt sich die EHRENBERG'sche Hermaphroditentheorie noch bis zur Publication der classischen Untersuchungen LEYDIG's in 1854. LEYDIG kam nach eingehendem Studium zahlreicher Arten endlich zu dem Ergebniss, dass die von EHRENBERG für Samenleiter und Samenbehälter gehaltenen

Digitized by Google

Organe eigentlich Excretionsorgane seien, welche teils das im Körper angesammelte und schon verbrauchte Wasser, teils aber die Harnexcremente aufzunehmen und abzuführen bestimmt sind. Doch er versetzte nicht nur hiedurch der Ehrenberg'schen Hermaphroditentheorie den Todesstoss, sondern hauptsächlich durch die Entdeckung eines sehr interessanten Männchens der *Asplanchna Sieboldii* Leydig.

Diese Forschungen Leydig's ergaben als unbestreitbares Resultat, dass die Rädertiere bezüglich der Genitalien differiren, aber auch zugleich, dass die bezüglichen Individuen verschiedenen Sexus in der Form bedeutend von einander abweichen, also dass bei den Rädertieren bezüglich des Sexus ein Dimorphismus vorhanden ist.

Das gleiche Resultat gaben auch die Forschungen Cohn's und Gosse's.

Der Umstand wieder, dass bei diesen Tieren dünnhäutige Sommer- und dickhäutige Wintereier vorhanden sind, wie dies schon Ehrenberg und sämmtliche andere Forscher nach ihm beobachteten, eröffnete den Weg für weitere Forschungen. Natürlicherweise bestrebte man sich die Bestimmung der Eierarten, deren Entstehung und Verhältniss zu den Männchen zu erforschen. Leydig's diesbezügliche Untersuchungen beziehen sich blos auf die Rolle der zweierlei Eierarten und zwar treten die dickhäutigen Wintereier gegen Ende des Herbstes auf und dienen dazu, die Art gegen die Einflüsse des Winters zu beschirmen, respective die Propagation derselben im Winter zu sichern. Die gründlichsten Forschungen Cohn's auf diesem Gebiet bewiesen, dass nicht nur die Bestimmung, sondern auch die Entstehung und Entwicklung der Eier der Rädertiere eine verschiedene ist. Die dünnhäutigen Sommereier nämlich entstehen ohne Befruchtung und sind auch derart entwicklungsfähig; während die dickhäutigen Wintereier nur durch Befruchtung entstehen, respective sich entwickeln. Die Sommereier legenden Weibchen sind blos Ammen, die sich durch Parthenogenesis vermehren und nur die befruchteten, dickhäutigen, sogenannte Wintereier legenden Weibchen sind eigentliche Weibchen. Zwischen den Ammen und den Weibchen war jedoch weder er noch ein anderer Forscher im Stande,

Digitized by Google

bezüglich der Form oder des Organismus einen Unterschied zu constatiren.

Diese interessanten und durch alle anderen Forscher bestätigten Untersuchungsresultate Cohn's beleuchten nicht nur die Bestimmung, Entstehung und Wichtigkeit der zweierlei Eier der Rotatorien, sondern ergaben auch das positive Resultat: dass bei diesen Tieren die Fortpflanzung durch Befruchtung und durch Parthenogenesis geschieht.

Es wurde übrigens auch die Frage aufgeworfen, ob man die Parthenogenesis der Rädertiere nicht für Paedoogenesis erklären und die auf diesem Wege sich vermehrenden Weibchen einfach als Ammen ansehen könne, gleich den flügellosen, sich nicht begattenden Sommerindividuen des Species *Aphis?* Cohn, der diese Frage zuerst behandelte, war zuerst der Ansicht, dass die im Wege der Parthenogenesis sich vermehrenden Weibchen der Rotatorien den Ammen der *Aphiden* entsprechen, daher er dieselben für solche ansah.

Wenn man jedoch in Betracht zieht, dass bei dieser Art der Vermehrung bis jetzt immer eine Verschiedenheit der Organismen beobachtet wurde, während eine solche bei keiner Species der Rotatorien vorkommt, so musste man zu der Conclusion gelangen, dass die Fortpflanzung dieser Tiere eine continuirliche Parthenogenesis sei, welche nur dann durch die Befruchtung unterbrochen wird, wenn die Naturverhältnisse dies im Interesse der Propagation erfordern. Dies war auch später die Meinung Cohn's, der in einer Abhandlung sagte: «Es scheint mir hiernach höchst wahrscheinlich, dass auch bei den Rädertieren das Gesetz der Parthenogenesis waltet».

Derselben Meinung war ich selbst, seit 1877 bis zum heutigen Tage; jetzt aber hat sich diese, in Folge der Sammlungen des Jahres 1887 und meiner im zoologischen und vergleichenden anatomischen Institut der Budapester Universität gemachten Untersuchungen gründlich geändert.

Ich hatte nämlich Gelegenheit, bei meinen im Frühjahr 1887 in der Umgebung der Stadt Kecskemét vorgenommenen Sammlungen von Crustaceen, bei deren Untersuchung eine der grössten Arten der Rotatorien, die *Asplanchna Sieboldii* Leydig zu finden.

Digitized by Google

Ausser den von LEYDIG beschriebenen und auch sehr treffend gezeichneten schlauchförmigen Weibchen und mit vier Armen versehenen Männchen fand ich aber zu meiner nicht geringen Ueberraschung auch solche Asplanchna-Gestalten, die dabei, dass sie die das Weibchen charakterisirenden und vollständig entwickelten Verdauungsorgane, Kauapparate, Eierstöcke und im Eierbehälter teils Embryonen, teils fertige Eier hatten, doch bezüglich der äusseren Formen ganz mit den durch LEYDIG beschriebenen Männchen der *Asplanchna Sieboldii* LEYDIG identisch waren. (Siehe Tafel I., Figg. 1—3, 5, 6.)

Nachdem LEYDIG bei der *Asplanchna Sieboldii*, trotzdem er dieselbe längere Zeit studirte, und auch deren Entwicklung mit Aufmerksamkeit verfolgte, immer nur schlauchförmige Weibchen vorfand, und da ich in der Litteratur nirgends eine Spur von der Existenz des dem Männchen ähnlich geformten Weibchens der Asplanchna finden konnte, noch aber dimorphe Weibchen der Rotatorien erwähnt werden, war ich selbst anfangs geneigt, die in Gesellschaft des typischen, schlauchförmigen Asplanchna-Weibchens und dessen Männchens lebende Asplanchna-Form für eine selbstständige neue Art zu halten, obgleich ich es nicht für unmöglich hielt, dass die zweiförmigen Weibchen zu derselben Art gehören.

Um hier Klarheit zu gewinnen, sah ich nur einen Weg: beide Formen und respective die in ihrem Eierstock befindlichen Embryonen zu beobachten. Dies schien mir umso sicherer, da einerseits wegen der hochgradigen Durchsichtigkeit des Muttertieres der Embryo bis in die kleinsten Details untersucht werden konnte, andererseits derselbe sich in dem Eierstock der bis zu einem gewissen Grad auch den Uterus bildet, bis zur Geschlechtsreife entwickelt und erst dann in die Welt tritt.

Ich hatte die Hoffnung, dass ich auf diese Weise entweder zwischen den Embryonen des dem Männchen ähnlich geformten Weibchens ein von dem typischen zum schlauchförmigen Weibchen der *Asplanchna Sieboldii* LEYDIG gehörigen Männchen sich wesentlich unterscheidendes Männchen finde und derart die Selbstständigkeit der dimorphen Weibchen-Art constatire, oder aber bei den schlauchförmigen Weibchen dem Männchen ähnliche, bei den

Digitized by Google

Männchen ähnlichen Weibchen aber schlauchförmige weibliche Embryonen finde und so die Zusammengehörigkeit beider Formen constatiren kann.

Ich erstreckte meine Untersuchung also vorerst auf die Männchen, respective auf die denselben ähnlichen Weibchen und deren männliche Embryonen, sowie deren äussere Form und deren Organismus, und nicht ganz ohne Resultat. Ich fand nämlich bei den schlauchartigen Weibchen alsbald die typische Männchenform; so auch bei den männchen-ähnlichen Weibchen; und da die letzteren Männchenformen sowohl ihrer Gestalt, wie auch ihrem Organismus nach mit Jenen der schlauchförmigen Weibchen sich identisch zeigten, concludirte ich, dass die Selbstsändigkeit der zwei weiblichen Formen ausgeschlossen sei. (Tafel I., Fig. 2.)

In dieser Ansicht und meiner Folgerung wurde ich noch durch das Resultat meiner auf die Zusammengehörigkeit der beiden weiblichen Formen ausgedehnten Untersuchungen bestärkt. Ich fand nämlich mehrfach einerseits solche schlauchförmige Weibchen, in deren Eierstock sich männlichgeformte weibliche Embryonen befanden, sowie auch männlichgeformte Weibchen mit schlauchförmigen weiblichen Embryonen. (Taf. I., Fig. 9.)

Nach den Resultaten meiner in beiden Richtungen verfolgten Untersuchungen, glaube ich mit Recht behaupten zu können, dass die am selben Ort, zur selben Zeit und unter denselben Verhältnissen gesammelten dimorphen Asplanchna-Weibchen nicht selbstständige Arten bilden, sondern der *Asplanchna Sieboldii* Leydig zweiförmige Weibchen sind.

Wenn nun diese Untersuchungsresultate tatsächlich bestehen, — was zu bezweifeln ich keinen Grund finde, — muss unwillkürlich die Frage aufgeworfen werden, welcher Fortpflanzungsart diejenige der *Asplanchna Sieboldii* anzureihen ist, und welche Rolle diesen dimorphen weiblichen Formen zuzuschreiben ist?

Die Lösung dieser Frage ist aber nicht so leicht, wie dies auf den ersten Blick scheint; sie wird einerseits durch das positive Factum erschwert, dass bei den Rotatorien die dünnhäutigen, sogenannten Sommereier, die bei einem grossen Teil der bekann-

Digitized by Google

ten Arten im Körper des Muttertieres, respective in dessen Eierstock sich weiter entwickeln, nicht befruchtet werden, während die dickhäutigen, sogenannten Wintereier, die sich nie im Innern des Muttertieres ausbilden, sondern nur im Freien, immer befruchtet werden. Andererseits erschwert sie der Umstand, dass LEYDIG nur die eine Form, die schlauchartigen Weibchen vorfand, und in deren Innern sowohl dünnhäutige Sommer-, als auch dickhäutige Wintereier, daher befruchtete und nicht befruchtete Eier, ferner auch Männchen fand. Hiezu kommt schliesslich noch der Umstand, dass ich sowohl bei den schlauchförmigen, wie bei den nach den Männchen geformten Weibchen, Männchen, schlauchförmige und den Männchen-ähnliche weibliche Embryonen, so auch befruchtete Eier entdeckte. (Taf. I. Figg. 1—3., 9. und 11.)

In dem Falle, wenn ich in den schlauchförmigen Weibchen blos im Wege der Parthenogenesis entstandene ähnliche Weibchen, Männchen und den männchen-ähnliche Weibchen gefunden hätte, dann müsste und könnte man die schlauchförmigen Weibchen für den ungeflügelten Weibchen der *Aphis* gleichwertige Ammen ansehn, — die aus befruchteten Eiern entwickelt, — einige Zeit sich vollständig gleichende Nachkömmlinge, und eine dieser späteren Generationen dann im Wege der Parthenogenesis die von ihr bezüglich der äusseren Form bedeutend abweichenden Männchen und den männchen-ähnlichen Weibchen erzeugt. D. i., man könnte die schlauchförmigen Weibchen für Larven oder Ammen, die männlich geformten Weibchen für die wirklichen Weibchen, und die dünnhäutigen Eier der Ersteren für Pseudo-, die dickhäutigen der Letzteren hingegen-für die wirklichen Eier halten. Hiefür spricht jedoch nur die von den Aphis abgeleitete Analogie — dagegen aber so mancher gewichtige Grund.

Dagegen spricht vorerst der Umstand, dass bei den bisher bekannten Asplanchna-Arten weiblichen Sexus die Schlauchform die ausschliessliche Form des Körpers ist. Dagegen spricht ferner der Umstand, dass sowohl BRIGHTWELL, DALRYMPLE, LEYDIG und GOSSE, als auch ich selbst bei den schlauchförmigen Weibchen ebensolche weibliche, dann männliche, dünnhäutige, unbefruchtete Sommereier und dickhäutige befruchtete Wintereier vorgefunden habe. Und ich glaube nicht fehl zu gehn, wenn ich auf Grund

Digitized by Google

der erwähnten positiven Untersuchungsresultate gestützt, entschieden behaupte, dass das von mir untersuchte schlauchförmige Weibchen der *Asplanchna Sieboldii* das wirkliche Weibchen ist, welches im Wege der Parthenogenesis sich selbst ähnliche Weibchen, Männchen und den männchen-ähnliche Weibchen, durch Befruchtung aber dickhäutige Eier hervorbringt. (Tafel I., Figg 9., 11.)

Der einzige eigentümliche und charakteristische Umstand, der als besonders interessant von mir hervorgehoben werden muss, ist der, dass ich bei den schlauchförmigen Formen auch Weibchen der männlichen Form fand. Die Bedeutsamkeit dieses Umstandes werde ich eigens beleuchten.

Doch sehen wir nun, wofür eigentlich die männlich geformten Weibchen zu halten sind?

Auf diese Frage, wenn wir die Vermehrung der Aphis und die bei diesen vorkommende Aehnlichkeit der geflügelten Männchen und Weibchen als maassgebend annehmen, wäre die Antwort sehr leicht, denn nach der scheinbaren Analogie müsste man schon wegen der äusseren Aehnlichkeit der Formen, die zwischen dem Männchen und dem männchen-ähnlich geformten Weibchen der *Asplanchna Sieboldii* besteht, das männlich geformte Weibchen der Asplanchna auf den ersten Augenblick unbedingt für ein wirkliches Weibchen halten.

Doch wird die Sache complicirt, wenn man bedenkt, dass ich in den erwähnten Weibchen der Asplanchna Sieb. nicht nur dickhäutige, also befruchtete Eier, sondern auch Männchen, schlauchförmige und männlich geformte Weibchen und dünnhäutige unbefruchtete Eier fand, während doch, wenn sie mit den aphisartigen, geflügelten und fruchtbaren Weibchen analog wären, ich nur dickhäutige und befruchtete Eier hätte finden dürfen. Wenn wir jedoch in Betracht ziehn, dass bei den schlauchförmigen Weibchen — die doch die wirkliche Weibchenform zeigen, ähnliche Verhältnisse herschen, können wir mit Recht erklären — dass die fraglichen männlich geformten Weibchen ebenfalls wirkliche Weibchen sind, und halte ich dieselben selbst für solche. (Tafel I. Figg. 1—3.)

Nachdem hiernach entschieden wäre, dass die von mir in

Digitized by Google

der Gegend von Kecskemét im März und April 1887 gefundenen, sowie die von DESIDERIUS LACZKÓ, Professor am Gymnasium der Piaristen, bei Csápor im Comitate Neutra für mich im Juli und August 1887 gesammelten schlauch- und männlich geformten Weibchen zusammengehörige und gleichwertige weibliche Formen sind, bleibt noch die Frage zu entscheiden, welche Rolle, jede für sich, diese beiden Formen bei der Vermehrung spielt, respective welche Form der Vermehrung wir hier vor uns haben?

Mit Rücksicht auf das positive Factum, dass jene Forscher, die bis jetzt die Asplanchna-Arten untersuchten, meines Wissens nach immer schlauchförmige Weibchen fanden, bin ich berechtigt, die von mir gefundenen schlauchförmigen Weibchen für die Stammform, d. i. jene Form zu halten, die am Ende des Herbstes, oder auch im Frühjahr aus den dickhäutigen Eiern, vor dem Austrocknen der Pfützen oder auch bei der Neubildung der Pfützen in Folge des Regenwetters sich entwickeln.

Diese Stammform erzeugt einige Zeit lang, vielleicht in den ersten Stadien der Propagationsfähigkeit, im Wege der Parthenogenesis ähnliche Individuen, später aber, wahrscheinlich in Folge der zunehmenden Entleerung des Eierstockes, also wohl kurz vor dessen Erschöpfung, die Männchen und die denselben ähnlichen Weibchen.

Diese Annahme wird einigermaassen durch die Beobachtung unterstützt, dass ich bei jenen schlauchförmigen Weibchen, bei denen ich Männchen oder denselben ähnliche weibliche Formen fand, der Eierstock immer in verkümmertem Zustand, mit wenig Keimbläschen und Dotter gefüllt war.

Mit dem Erscheinen der Männchen und dem Coitus derselben vielleicht mit der Mutter selbst, doch mit mehr Wahrscheinlichkeit mit einem der im Wege der Parthenogenesis erzeugten weiblichen Nachkommen, sowie mit der Erzeugung der dickhäutigen befruchteten Eier endet dann auch die Parthenogenesis. (Taf. I., Fig. 11.)

Bezüglich der männlich geformten Weibchen kann ich mich wegen der Einseitigkeit der erlangten Daten nur hypothetisch äussern und zwar hauptsächlich darum, weil ich niemals Gelegenheit hatte, deren Entwicklung aus den befruchteten dickhäutigen

Digitized by Google

Eiern zu beobachten. Gestützt auf das Factum jedoch, dass in den schlauchförmigen Weibchen, die männlich geformten Weibchen sehr häufig sind, während in den männlich geformten die schlauchförmigen nur selten vorkommen, glaube ich behaupten zu können, dass die männlich geformten Weibchen immer im Wege der Parthenogenesis sich aus den dünnhäutigen unbefruchteten Eiern der schlauchförmigen Weibchen entwickeln. Die Vermehrung derselben geht dann ebenso vor sich, wie jene der schlauchförmigen, mit dem Unterschied, dass die hier im Wege der Parthenogenesis entwickelten Weibchen überwiegend männlich geformt sind, bei denen nach Auftreten der Männchen und nach dem Coitus die temporäre Parthenogenesis ebenfalls das Erscheinen der dickhäutigen, befruchteten Eier beschliesst.

Bezüglich der Schlussfolgerung ist es noch von Interesse, zu wissen, welcher Form die aus den dickhäutigen befruchteten Eiern der schlauchförmigen und die aus jenen der männlich geformten Weibchen sich entwickelnden Weibchen sind? Diesbezüglich kann jedoch eine bestimmte Antwort nicht erteilt werden; doch glaube ich aus dem Umstande, dass ich bei den im März und April 1887 vorgenommenen Sammlungen in der Umgebung von Kecskémét in überwiegender Anzahl schlauchförmige, der Piarist und Gymnasialprofessor Desiderius Laczkó hingegen bei den in der Umgebung von Csápor im Juli und August 1887 vorgenommenen Sammlungen überwiegend männlich geformte Weibchen sammelte, so auch aus den bezüglichen Daten anderer Forscher schliessen zu können, dass aus den dickhäutigen, befruchteten und überwinternden Eiern sich schliesslich schlauchförmige Weibchen entwickeln und die männlichgeformten blos die Folgen der Parthenogenesis der Ersteren sind.

Aus den hier kurz behandelten, auf die Vermehrung der Asplanchna bezüglichen Fällen ergiebt sich also die folgende Reihenfolge:

1. Aus den dickhäutigen, befruchteten Eiern entwickeln sich schlauchförmige Weibchen, welche im Wege der Parthenogenesis eine unbestimmte Anzahl schlauch- und männlich geformter Weibchen und Männchen hervorbringen, und nach mit letzteren vollzogener Begattung dickhäutige, befruchtete Eier legen.

Digitized by Google

2. Die im Wege der Parthenogenesis entstandenen männlich geformten Weibchen erzeugen im Wege der Parthenogenesis wieder männlich geformte und auch schlauchförmige Weibchen, ferner Männchen, und nach mit diesen erfolgter Begattung ebenfalls dickhäutige befruchtete Eier.

Bei der *Asplanchna Sieboldii* sehen wir daher sowohl im Wege der Parthenogenesis als auch der Begattung sich vermehrende, aus befruchteten und jungfräulichen Eiern entwickelte dimorphe Weibchen, bei denen die Vermehrung mit dem Auftreten der Männchen, und nach der Begattung mit dem Auftreten der befruchteten Eier ihren Abschluss findet.

Es wäre nun zu bestimmen, in welche Kategorie der bisher bekannten Arten der Propagation jene der Asplanchna Sieboldii zu reihen ist?

Ohne Berücksichtigung der Nebenumstände lässt sich hierauf eine directe Antwort nicht erteilen.

Es erscheint für's erste wohl wahrscheinlich, dass hier ein der Propagation der Aphis analoger Fall vorliegt; also ein Fall der Larvenvermehrung, wobei die aus den dickhäutigen befruchteten Wintereiern sich entwickelnden schlauchförmigen Weibchen den ungeflügelten, die in jungfräulicher Art sich entwickelnden männlich geformten Weibchen hingegen den geflügelten Aphis-Weibchen, also der Imago, entsprechen. Dies wäre auch richtig, wenn das schlauchförmige Weibchen nicht zugleich die Rolle der Imago, und das männlich geformte Weibchen nicht auch die Rolle der Larve spielen würde, indem ersteres sich begattet und befruchtete Eier legt, das zweite aber sich auch in jungfräulichem Wege vermehrt.

Die Larvenvermehrung also ist ausgeschlossen, und müssen wir daher eine solche Art der Fortpflanzung annehmen, bei der der Dimorphismus der Weibchen vorkommt.

Hier stossen wir zuerst auf den durch A. Weissmann bei einzelnen Schmetterlingsarten beobachteten, von ihm Saisondimorphismus benannten Fall, der darin besteht, dass die Männchen und Weibchen derselben Art zu verschiedenen Jahreszeiten einen verschiedenen Charakter, respective andere Farben aufweisen.

Digitized by Google

Und mit Rücksicht darauf, dass nach dem Erscheinen resp. massenhaften Auftreten der schlauchförmigen Weibchen der *Asplanchna Sieboldii* diese Form als Frühjahrs-, die der männlich geformten Weibchen als Sommerform betrachtet werden könnte, erscheint diese Annahme auch in diesem Falle gerechtfertigt. Dagegen jedoch spricht der Umstand, dass bei dem Saisondimorphismus der Unterschied der Individuen den Jahreszeiten entsprechend andauernd und gleichförmig auftritt, d. i. der Fall ausgeschlossen ist, dass die Saisonformen sich selbst ähnliche Formen erzeugen, während bei der Aspl. Siebold. beide Formen auch in derselben Form sich fortpflanzen.

Ebenso steht die Sache verglichen mit der sogenannten Heterogenesis der *Rhabdonema nigrovenosum, Leptodera appendiculata*, und der für selbstständige Arten gehaltenen Rhabditisformen.

Wenn wir in Betracht ziehen, dass sowohl bei dem Saisondimorphismus der Schmetterlinge, als auch bei der Heterogenesis der parasitischen Fadenwürmer, ebenso wie bei der Aspl. Siebold. zweigestaltige, sich im Wege der Befruchtung vermehrende Weibchen vorkommen, so müssen wir die Fortpflanzung der Letzteren ebenfalls in eine dieser zwei Fortpflanzungsarten einreihen. Mit Rücksicht auf den bei der Aspl. Siebold. vorkommenden Dimorphismus nicht nur der Weibchen, sondern auch der Fortpflanzung resp. der Eier, glaube ich mit Recht behaupten zu können, dass wir es hier mit einem höchst interessanten Fall der Heterogenesis zu tun haben.

Ohne mich auf das Feld der Hypothesen zu wagen, will ich demnach blos meine bescheidene Meinung äussern; ich behaupte, dass von den bis jetzt bekannten zahlreichen Arten der Rädertiere so manche für selbstständig gehaltene Art bloss eine heterogenetische Gestalt irgend einer anderen in der Form verschiedenen Art sei.

Ich glaube schliesslich keine überflüssige Arbeit zu verrichten, wenn ich kurz die einzelnen Formen der Asplanchna Sieboldii dem Leser vorführe, wodurch einerseits die bisherigen Ausführungen anschaulicher gemacht, auch die Verschiedenheit der zwei weiblichen Formen, sowie die Aehnlichkeit der Männchen und

Digitized by Google

der denselben nachgeformten Weibchen mehr hervorgehoben wird; u. z. will ich zuerst die schlauchförmigen, dann die männlich geformten und schliesslich die Männchen behandeln.

1. *Schlauchförmiges Weibchen.*

(Taf. I. Figg. 9., 11.)

Der Körper ist cylindrisch, schlauchförmig, an dem Grund der Räderorgane ein wenig schmäler, am hinteren Ende gerundet. Ganz durchsichtig, farblos.

Das Räderorgan bildet einen vollständigen Gürtel, dessen Saum jedoch gewellt ist, ohne schärfere Einschnitte, und die ein körniges Plasma enthaltenden Zellen heben sich vom Grunde von einander scharf abgesondert ab; u. z. soweit ich dies unterscheiden konnte, gruppiren sie sich in 4 respective 8 Scheiben. (Taf. I., Figg. 9, und 11.) Die Flimmern sind gleich lang und fein.

Das Integument bildet eine sehr feine und biegsame cuticulare Haut, die am Körper überall gleich dick ist. Die Oberfläche ist ganz glatt. Unter der Cuticularschichte sieht man sehr schön die zu einem Syncycium verschmolzenen Matrixzellen mit den regelmässig zerstreuten ovalen Kernen.

Das Muskelsystem ist proportionell kräftig und läuft parallel mit der Längenaxe des Körpers; es besteht aus von dem Räderorgan entspringenden und dem hinteren Drittel des Körpers anhaftenden mehreren schmäleren und breiteren Längsmuskelbündeln.

Das stärkste von diesen Muskeln ist das Muskelbündel, welches der inneren Scheibe des Räderorganes entspringt, und hinter dem Eierbehälter sich an die Körperwand anschliesst. Innerhalb dieser Muskeln sind noch zwei schmälere Muskelbündel, die ebenfalls dem Räderorgan entspringend etwas schräg nach hinten laufen und in der Richtung des Eierbehälters enden. Die drei an den Seitenwänden herablaufenden Muskelbündel bewirken die Verkürzung des Körpers, respective das Einziehen des Räderorgans, die zwei mittleren die Versteifung und resp. die Suspension des Eierbehälters.

Ausser diesen, schon von Leydig beobachteten Muskeln ist

Digitized by Google

bei den in Carminlösung gefärbten Exemplaren noch im Brustdrittel des Körpers ein breiter, ringförmiger Muskel, dessen Existenz LEYDIG nicht erwähnt. Derselbe, wie dies aus der Form desselben und auch aus dem etwas schmäleren Brustteil der todten Exemplare erhellt, dient zur Verschmälerung des Brustteils des Körpers. (Taf. I. Figg. 9., 11.)

Was das Centrum des Nervensystems betrifft, kann ich die Beobachtungen LEYDIG's bestärken, betreffs der Nerven selbst, bin ich in Besitz einiger ergänzender Daten gelangt. LEYDIG kennt nämlich blos zwei, aus den hinteren Ecken des Gehirnknotens auslaufende Nerven, während ich vier solche fand. (Taf. I. Figg. 9., 11.) Ausser diesen jedoch fand ich auch noch andere. Aus dem hinteren Saum des Hirnknotens nämlich, also aus einem gemeinsamen Ausgangspunkt mit den erwähnten Nerven entspringen nämlich noch zwei dünne Nervenfasern, deren eine schief gegen die Körperwand läuft, und hier in einen grossen dreieckigen Knoten eintritt, der mit einem anderen ähnlichen Zellengewebe in Verbindung steht. (Taf. I. Figg. 9., 11.) Die zweite Nervenfaser läuft in der Nähe ihres Ausgangspunktes ein wenig bogenförmig nach hinten und tritt in der Richtung des Kaumagens in einen spindelförmigen, bipolaren Zellenknoten ein, der mit dem in der Nähe des Eierbehälters befindlichen tripolaren Knoten in Verbindug steht. (Taf. I. Figg. 9., 11.)

Die schon von LEYDIG erwähnten 2 respective 4 Nerven schwellen in der Nähe der Körperwand an, und bilden 6—8 spindelförmige Zellenknoten, und in den äusseren feinen, steifen Cuticularhärchen die Endapparate des Nerves.

Diese repräsentiren wahrscheinlich eines der äusseren Empfindungsorgane, vielleicht den Tastsinn. Der mittlere Nerv dient nach meiner Ansicht zur Nervung des Eierbehälters und des Darmcanals; eine Faser des letzten Knotens läuft eben gegen ersteren, eine andere gegen den letzteren hin. Die an den Körperwänden befindlichen Zellenknoten beobachtete auch schon LEYDIG, doch hielt er dieselben teils für ein einfaches Zellengewebe, dessen Ausläufer sich zusammenziehende Fasern bilden; meiner Ansicht nach gehören dieselben jedoch ebenfalls zum Nervensystem.

Digitized by Google

Von den zwei Spitzen des vorderen Saumes des Gehirnknotens laufen etwas seitwärts gegen die Stirn je zwei Nerven, die durch einen spindelförmigen Zellenknoten laufend, in zwei je eine Zelle bildenden, äusserlich mit feinen steifen Cuticularhärchen als Endausläufern versehenen Knoten enden. (Taf. I. Figg. 9 und 11.) Ausserdem finden wir noch an der Stirn mehrere feine Nervenfasern, die teils dem vorderen, teils den zwei Seitensäumen des Gehirnknotens entspringen.

Von den höheren äusseren Sinnes-Organen ist blos das einzige, auf dem Gehirnknoten sitzende Auge zu unterscheiden.

Der Darmcanal endet blind, wie dies dem Typus des Genus entspricht; der Magen ist ein Schlauch, mit wenigen, doch grossen Zellen. Die einzelnen Teile sind der Beschreibung LEYDIG's entsprechend, desgleichen das Wassergefäss und der Eierbehälter.

2. *Männlich geformtes Weibchen.*

Taf. I. Figg. 1—6., 8. und 10.

Der Körper ist im Allgemeinen konisch, doch in zwei Teile geschieden, von denen man den vorderen, der die Räderorgane, den Gehirnknoten und den Kaumagen in sich schliesst und etwas schmäler ist, den Kopf und den darauffolgenden zweiten, welcher den Magen, den Eierstock und die Wassergefässe enthält, den Rumpf nennen kann.

Sehr charakteristisch für diese weibliche Form ist, dass in der Grenzlinie des Kopfes und des Rumpfes 4 konische Erhöhungen sind, und zwar derartig verteilt, dass je eine auf die Mittellinie der Bauch- und Rückseite, eine auf die rechte und eine auf die linke Seite fällt, wonach von vorn betrachtet die Form eines gleichschenkeligen Kreuzes sichtbar wird; während von der Seite und respective von der Bauch- oder Rückseite betrachtet, man bloss die zwei ersten gut unterscheiden kann. (Tafel I. Figg. 1, 3. und 6.)

Das Räderorgan ist wie bei den schlauchförmigen Weibchen, das Integument ebenfalls, nur sind die Zellen der Matrix hier viel weniger dicht, wie bei den letzteren.

Die Muskulatur unterscheidet sich von jener der schlauch-

Digitized by Google

förmigen Weibchen nur dadurch, dass sie keine Ringmuskel haben, das Nervensystem hingegen ist in mancher Beziehung verschieden. Von den zwei Spitzen des Gehirnknotens gehen nämlich nur zwei Hauptnerven aus, deren äusserer einfach abläuft und in einem spindelförmigen Apparat anlaufend durch die zwei seitwärtigen Rumpfauswüchse mit der Aussenwelt communicirt (Taf. I. Figg. 1., 3., 6.), während der innere erst in der Gegend des Kaumagens einen spindelförmigen Zellenknoten bildet und dann in seinem letzten Drittel in einen aus 6 grossen spindelförmigen Zellen bestehenden Knoten sich verbreitert und nur dann mit der Aussenwelt in Communication tritt. (Taf. I. Figg. 1, 3., 5. und 6.) Die Zellenreihe des Nervensystems der schlauchförmigen Weibchen, sowie die Teile des den Darmcanal und den Eierstock einfassenden Nerves konnte ich nicht erkennen.

Ich fand wohl auch hier im Rumpfe und an den zwei seitwärtigen Rumpfauswüchsen je eine gewaltige, an einen quadripolaren Knoten erinnernde Zelle und in Verbindung mit diesen mehr rückwärts ebenfalls zwei solche, doch dass dies Knotenzellen wären, kann ich nicht bestimmt behaupten, da ich deren Zusammenhang mit dem Gehirnknoten nicht feststellen konnte. (Taf. I. Figg. 1, 3., 6.)

Die Beschaffenheit der von den Spitzen des Gehirnknotens ausgehenden Nerven und Nervenendigungen entspricht jener der schlauchförmigen Weibchen.

Die Tiere besitzen ebenfalls blos ein Auge, und zwar in der Mitte des hinteren Saumes des Gehirnknotens. (Tafel I. Fig. 6.

Die Beschaffenheit, Form und Lage des Darmcanals, der Wassergefässe und des Eierstockes ist wie bei den schlauchförmigen Weibchen.

Während jedoch bei letzteren die contractile Blase und die Ausgangsöffnung des Eierbehälters fast in der Mitte des Körpers ist, haben sie diese Tiere am hinteren Ende des Körpers und derart entwickelt, dass sie leicht erkennbar sind, was für diese Form sehr charakteristisch ist. (Taf. I. Fig. 6.)

Die Hülle, sowie die innere Beschaffenheit der befruchteten, dickhäutigen Eier ist ebenso, wie bei den schlauchförmigen Weibchen. (Taf. I. Fig. 8.)

Digitized by Google

3. *Das Männchen.*

Tafel I., Fig. 7.

Die Form des Körpers und dessen Einteilung ist gleich jener der ähnlichen Weibchen. Die rechts- und linksseitigen Rumpfauswüchse jedoch sind länger und schmäler, der Bauch- und Rückenauswuchs jedoch kürzer wie bei den obenerwähnten; auch befinden sie sich nicht in einer Linie mit den früheren, sondern ziehn sich mehr nach vorn, in der Mitte zwischen der Grenzlinie des Räderorganes und des Rumpfes. (Taf. I., Fig. 7.) Die Spitze des Rumpfes ist nicht abgerundet, wie bei den ähnlichen Weibchen, sondern abgestumpft, da sich dort die Oeffnung des Geschlechtsorganes befindet.

Muskulatur und Nervensystem, so auch die Wassergefässe sind wie bei den ähnlichen Weibchen; doch haben sie blos zwei statt vier Zellenknoten, welche sich in den Seitenauswüchsen befinden.

Das Hauptcharakteristicon jedoch ist ausser den Hoden der gänzliche Mangel des Darmcanals und seiner sämmtlichen Bestandteile, wodurch der Körper des Tierchens auffallend durchsichtig wird.

Ein fernerer Unterschied ist in der Grösse. Die Weibchen sind 1—1·4 Mm. lang, die Männchen erreichen selten eine Länge von 0·5 Mm.

Ich erfülle blos eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Theodor Margó meinen aufrichtigen Dank für die wohlwollende Unterstützung ausspreche, die er mir bei diesen Forschungen gütigst angedeihen liess.

Digitized by Google

Erklärung der Abbildungen.

1. Fig. Männlich-geformtes Weibchen von rückwärts mit ähnlichem Embryo. Reichert's Vergrösserung. Oc. I. Obj. 2.

2. Detto mit männlichem Embryo. Reich. Oc. I. Obj. 2.

3. Detto mit dickhäutigen, befruchteten Eiern. Reich. Oc. I. Obj. 2.

4. Endapparat des Stirnnerves der männlich-geformten Weibchen. Reich. Oc. I. Obj. 7.

5. Detto des hintern, inneren Nerves. Reich. Oc. I. Obj. 7.

6. Männlich-geformtes Weibchen von rückwärts. Reich. Oc. I. Obj. 4.

7. Männchen von rückwärts. Reich. Oc. I. Obj. 2.

8. Dickhäutige, befruchtete Eier des männlich-geformten und schlauchförmigen Weibchens. Reich. Oc. I. Obj. 2.

9. Schlauchförmiges Weibchen von rückwärts mit Embryo eines männlich-geformten Weibchens. Reich. Oc. I. Obj. 2.

10. Kauorgan des männlich-geformten Weibchens. Reich. Oc. I. Obj. 7.

11. Schlauchförmiges Weibchen von rückwärts mit dickhäutigen, befruchteten Eiern. Reich. Oc. I. Obj. 2.

Die bei meinen Untersuchungen benützten Formen waren insgesammt in Spiritus conservirt und teilweise mit Carmin gefärbt.

Digitized by Google

11.

STUDIEN ÜBER DEN STOFFWECHSEL DER BIERHEFE.

Von Dr. LADISLAUS v. UDRÁNSZKY.

I. Beiträge zur Kenntniss der Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gährung.*

(Aus dem von Prof. *Baumann* geleiteten chemischen Universitäts-Laboratorium zu Freiburg im Breisgau.)

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 15. April 1889 vom o. M. und Classenpräsidenten *Karl* v. *Than*.

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 196—206.

Wie weit auch bereits die wissenschaftliche Forschung — besonders in den letzten Jahren — in der Erkenntniss der Gährungsprocesse und der Fermentationen vorgeschritten ist, so fand man doch für manche hierbei in Betracht kommende Punkte bisher keine Erklärung. So z. B. sind wir nur noch bei den allerwenigsten Gährungen im Stande, von den in der Gährflüssigkeit befindlichen Stoffen die einen als Spaltungsproducte des Gährsubstrates, die anderen als specifische Stoffwechselproducte der Microorganismen von einander zu unterscheiden. In den meisten Fällen ist es sehr schwer, die Bildung der Gährungsproducte von dem eigentlichen Stoffwechsel der, die Gährung bedingenden Lebewesen, oder noch mehr, den Stoffwechsel des betreffenden Microorganismus von seiner sonstigen physiologischen Thätigkeit streng zu trennen. Die Veränderungen, die mit dem gährungserregenden Microorganismus vor sich gehen, sobald derselbe das eben in der Gährung liegende Optimum seiner Lebensbedingungen nicht mehr geniesst, erschwe-

* Diese Arbeit erschien unterdessen auch: Zeitschrift für physiologische Chemie Band XIII, p. 539 u. ff. 1889.

Digitized by Google

ren es bedeutend, den Stoffwechsel der Gährungserreger genau zu studiren.

In manchen Fällen gibt der Vergleich der chemischen Constitution des Gährsubstrates mit der der Gährungsproducte einen Anhaltspunkt für eine befriedigende Differenzirung zwischen den Producten, welche zwar durch eine Einwirkung der Lebewesen auf das Gährsubstrat entstanden sind, aber nicht zum eigentlichen Stoffwechsel der Zellen hingehören, und zwischen den Producten, welche aus dem Stoffumsatz der gährungserregenden Zellen selbst hervorgegangen sind. Bei den, durch pathogene Bacterien bedingten Zersetzungen dürfen wir z. B. die sogenannten «Toxine» direct als Stoffwechselproducte der specifischen Microorganismen ansprechen, da diese Substanzen nur dann entstehen, wenn solche Pilze in zersetzungsfähigen Substraten vegetiren. Bei manchen Verwesungsprocessen können wir andererseits einzelne Producte direct als solche erkennen, die zu dem eigentlichen Stoffwechsel des Microorganismus nicht hingehören. Setzt man z. B. Paraoxybenzoësäure der Einwirkung von Fäulnissbacterien aus, so bildet sich Phenol und Kohlensäure. Diese Stoffe sind keineswegs Stoffwechselproducte der Bacterien selbst; sie verdanken vielmehr ihre Entstehung einer, durch die Einwirkung der Pilze bedingten chemischen Spaltung. Das Gleiche gilt für die aromatischen Producte, die aus der Fäulniss von Eiweisskörpern hervorgehen: Indol, Scatol, Kresol, Tyrosin etc. Diese Substanzen entstehen durch secundäre, neben dem eigentlichen Stoffwechsel der Microorganismen einherlaufende Processe, die nur insofern mit dem Gährungserreger im Zusammenhange stehen, dass dieser letztere im Stande ist, durch seine Lebenstätigkeit solche Umsetzungen einzuleiten und weiterzuführen.

Nur durch die exacte chemische Untersuchung der Gährungsproducte — im Vergleiche mit der chemischen Zusammensetzung der Gährsubstrate — wird es — bei den Gährungsprocessen überhaupt — möglich sein, den Stoffwechsel des Gährungserregers von denjenigen Processen zu unterscheiden, die zwar durch die Lebenstätigkeit des betreffenden Microorganismus bedingt werden, aber nicht streng zu dem Stoffumsatze im Zellenleibe hingehören.

*

Digitized by Google

PASTEUR hat in seinen grundlegenden Arbeiten* über die alkoholische Gährung den Nachweis gefürt, dass der Zucker nicht quantitativ in Kohlensäure und Alkohol zerfällt, sondern dass neben diesen Stoffen auch noch secundäre Gährungsproducte — hauptsächlich Glycerin und Bernsteinsäure — entstehen, und zwar im Durchschnitt etwa *2.5—3.6*% Glycerin und *0.4—0.7*% Bernsteinsäure vom Gewicht des vergohrenen Zuckers. Die Menge dieser Nebenproducte ist zwar Schwankungen unterworfen, doch hält PASTEUR diese Schwankungen für nicht genug gross, um der Annahme einer Zugehörigkeit der Entstehung dieser Substanzen zur alkoholischen Gährung im Wege stehen zu müssen. Eine solche Annahme gewinne weiterhin durch die verhältnissmässig grosse Constanz im Auftreten dieser Producte noch mehr an Wahrscheinlichkeit.

PASTEUR bringt also die Bildung des Glycerins und der Bernsteinsäure in keinen engeren Zusammenhang mit der Hefezelle, wie die Bildung von Kohlensäure und Alkohol. Er spricht sich eher dahin aus, dass Glycerin und Bernsteinsäure nicht aus der Substanz der Hefe, sondern aus dem Zucker entstehen. In der experimentellen Erfahrung, dass selbst bei Anwendung ganz geringer Hefemengen zur Gährung stets mehrere Procente des verbrauchten Zuckers in Form von Glycerin und Bernsteinsäure wiedergefunden werden können, sieht PASTEUR einen weiteren Beweis für die Ansicht, dass die Hefezelle bei der Bildung dieser Substanzen nicht anders betheiligt ist, wie bei der Bildung von Kohlensäure und Alkohol. Die für die Hefezelle charakteristische physiologische Thätigkeit besteht somit in der Bildung von Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure. Kann sich die Hefe keinen Zucker verschaffen, so führt sie diese physiologische Thätigkeit auf Kosten ihrer eigenen Substanz weiter, falls ihr die sonstigen Lebensbedingungen — besonders die notwendige Temperatur und der nötige Wassergehalt — nicht fehlen.

Nach PASTEUR's Anschauung sind also Glycerin und Bernsteinsäure gerade so Gährungsproducte, ebenso in Folge einer

---

* Annales de chimie et de physique. Dritte Folge. LVIII. Band, 1860, S. 323.

Digitized by Google

durch die physiologische Thätigkeit der Hefezellen bedingten Spaltung entstanden, wie die Kohlensäure und der Alkohol.

Manche Erfahrungen sprechen aber dafür, dass die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure vielleicht doch auch in den Kreis der, bei dem Stoffwechsel der Hefezelle selbst verlaufenden Processe mit hingehört.

Nimmt man an, dass die Hefezellen den Zucker in sich aufnehmen, und ihn dann innerhalb ihres Protoplasmas in Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure zerlegen, so ist es schwer einzusehen, warum relativ viel mehr Glycerin und Bernsteinsäure aus dem Zucker neben der Kohlensäure und dem Alkohol entstehen soll, wenn bei der Gährung nur wenig Hefezellen beteiligt sind, als in den Fällen, wo das Verhältniss der Hefe zum Zucker für die Gährung günstiger ist. Ist die Bildung des Glycerins und der Bernsteinsäure nur auf eine chemische Spaltung des Zuckers zurückzuführen, so findet man schwierig eine Erklärung dafür, warum der Zucker bei der Spaltung, ausser der Kohlensäure, das eine Mal mehr und das andere Mal weniger Glycerin und Bernsteinsäure liefert. Die Erklärung dieser, schon PASTEUR bekannt gewordenen experimentellen Erfahrung wird hingegen eine viel leichtere, wenn man die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure mit der Hefesubstanz selbst in näheren Zusammenhang bringt. Es ist dann leicht zu verstehen, dass je länger eine Gährung dauert und je länger also die Hefezellen in der Flüssigkeit verweilen, sie auch um so mehr Stoffwechselproducte an dieselbe abgeben können.

Bei der Untersuchung des Stoffwechsels der Bierhefe wird eine Schwierigkeit dadurch gegeben, dass — wie es schon PASTEUR bewiesen hat — die Hefezellen, wenn ihre Ansprüche, Temperatur und Feuchtigkeit betreffend, nur einigermassen erfüllt sind, der sogenannten «Selbstvergährung» unterliegen. Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure entstehen hierbei ebenso, wie dann, wenn die Hefezellen sich in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit befinden.

Es ist hier nicht am Platze, darüber zu discutiren, ob der Process der Selbstvergährung thatsächlich identisch ist mit den Processen, welche durch die Hefezelle und in ihr verlaufen, wenn

Digitized by Google

die Hefe in eine zuckerhaltige Flüssigkeit gesäet, die günstigsten Bedingungen für ihre vegetativen Functionen vorfindet. Es kommt mir vielmehr darauf an, an der Hand einiger einfacher Versuche zu zeigen, dass die Hefe Glycerin auch dann zu produciren vermag, wenn ihr Stoffwechsel ein sehr langsamer ist, sie keinen assimilirbaren Kohlenstoff zur Nahrung hat, und wenn auch sonst die Möglichkeit einer alkoholischen Gährung nicht vorliegt.

Die GANTER'sche Bierbrauerei (Freiburg i. Br.) war so freundlich, mir die nötige Menge untergähriger Bierhefe zu meinen Untersuchungen zu überlassen. Diese Hefe war nach dem Ablassen aus den Gährbottichen, in grossen Gefässen im Keller, unter mit Eis gekühltem Wasser aufbewahrt worden. Zur Controlle ihrer Reinheit und Lebensfähigkeit habe ich im hygienischen Institut der Universität zu Freiburg i. Br. aus der Hefe Culturen angelegt. Herrn Prof. SCHOTTELIUS danke ich auch an dieser Stelle für seine Freundlichkeit, mit welcher er mir diese Untersuchungen möglich gemacht hat.

Die Hefe zeigte auf Kartoffelscheiben ein sehr kräftiges Wachtstum; am *3.—4.* Tage nach der Impfung hatte sich schon ein üppiger Rasen auf den Kartoffeln gebildet. Von *6* Gelatineplattenculturen waren nur auf einer einzigen, ausser den Hefecolonien auch noch einige andere Pilzansiedelungen zu sehen.*

* Diese bestanden erstens aus rundlichen, schiefergrauen, etwas über die Gelatineoberfläche ragenden, langsam wachsenden, am vierten Tage in der bei 18° C. gehaltenen Cultur etwa stecknadelkopfgross gewordenen Colonien einer, mit Fuchsin schlecht, mit Methylviolett und nach der GRAM'schen Methode dagegen gut färbbaren, die Gelatine nicht verflüssigenden Stäbchenart. Neben diesen waren dann noch mohnenkorn- bis linsengrosse, schmutziggraue, mit zerrissenen Rändern versehene, am vierten Tage bereits zerfliessende Colonien einer zweiten, mit Fuchsin sehr gut färbbaren Stäbchenart zu sehen. Die Bacterien aus den erstgenannten Colonien stellten schmächtige, mit etwas scharf abgeschnittenen Endflächen versehene, der Grösse nach den Tuberkelbacillen etwa gleich stehende Stäbchen dar. Sie zeigten keine Eigenbewegung. Die Stichculturen (in Gelatine) entwickelten sich bei 18° C. sehr langsam, und stellten am siebenten-achten Tage einen dünnen, mit krümeligen grauen Knötchen dicht besetzten Stichcanal dar. Die Bacterien aus den zweitgenannten Colonien waren kurze, dicke Stäbchen mit abgeruudeten Endflächen. Sie zeigten mässige Eigenbewegung. Die Stichculturen (in Gelatine) entwickelten sich recht rasch;

Digitized by Google

Aus den Ergebnissen der bacteriologischen Untersuchung durfte gefolgert werden, dass die Bierhefe ausser den Hefezellen nur spärliche, entwickelungsfähige Keime enthielt. Aus dem Umstande, dass die Hefe mit Hefewasser versetzte *4*-procentige Zuckerlösungen schnell vergährte, durfte weiterhin geschlossen werden, dass die Hefe entwickelungsfähig und kräftig war.

Die Hefe wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann zwischen reinen Tüchern ausgepresst. Die so gereinigte Hefe war zuckerfrei; sie enthielt *33,355*% trocknen Rückstand.

Da die Hefe zu Untersuchungen über die Bildung von Glycerin dienen sollte, so musste noch bestimmt werden, ob und wie viel Glycerin in der Hefe enthalten war. Es wurden deshalb *756,5* gr. der Hefe (entsprechend einem trocknen Rückstande von *252,33* gr.) mit grossen Portionen warmen Alkohols extrahirt, der alkoholische Auszug verdampft, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen (wobei die Fette ungelöst zurückblieben), der wässerige Auszug zum Zurückhalten der Kohlehydrate mit Kalkmilch versetzt und zur Syrupdicke eingedampft. Der Syrup wurde dann mit einem Gemisch von 1 Teil wasserfreien Alkohols und 1½ Teil wasserfreien Aethers ausgekocht, der alkoholisch-ätherische Auszug warm filtrirt und verdunstet. Der Rückstand wurde in warmem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt. Zur Bestimmung des Glycerins in diesem wässerigen Auszug kam die Diez'sche Methode* in Anwendung. Der wässerige Auszug *(80 cbcm.)* wurde mit *5 cbcm.* Benzoylchlorid und *40 cbcm. 10*-procentiger Natronlauge unter sorgfältiger Kühlung des Gefässes bis zum Verschwinden des Geruches vom Benzoylchlorid kräftig durchgeschüttelt, und dann einige Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wurde am Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei *100°* C. getrocknet. Die geschmolzene Masse wurde in warmem Petroläther gelöst, die

---

sie fingen schon am dritten Tage an, sich zu verflüssigen, und zwar am stärksten ohngefähr in der Mitte des Stichcanals. Beide Bacterienarten konnten auch auf Kartoffeln gut übertragen werden. Die erste Art wuchs langsam, und zeigte einen mattgrauen, trockenen Rasen. Die zweite Art wuchs hingegen auf den Kartoffelscheiben gleichfalls recht rasch, und bildete einen feuchten, gelblich gefärbten Rasen.

* Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XI, S. 472.

Digitized by Google

Lösung eingeengt, und krystallisiren gelassen. Nach dem Verdunsten des Petroläthers haben sich weisse Nadelbüscheln ausgeschieden, bestehend aus krystallinischen Benzoësäureestern des Glycerins. Die krystallinische Masse schmolz bei *71—73°* C. Ihr Gesammtgewicht betrug *0,5148* gr. Legt man den Berechnungen die DIEZ'schen Angaben zu Grunde, (*0,385* gr. Glycerinbenzoësäureestergemenge entsprechen *0,1* gr. Glycerin) so entsprechen *0.5184* gr. Estergemenge *0,1346* gr. Glycerin. Um übrigens einen noch stricteren Beweis dafür zu gewinnen, dass tatsächlich Benzoërsäureester des Glycerins vorlagen, habe ich auch eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgende Zahlen ergab:

0·1784 gr. der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 0·4652 gr. CO_2 und 0·0824 gr. H_2O.

C	71·11 %
H	5·13 %

Berechnet für Glycerindibenzoat [$C_3H_6O_3(C_7H_5O)_2$]:

C	204	68·00 %
H	16	5·33 %
O	80	26·66 %
		99·99

Berechnet für Glycerintribenzoat [$C_3H_5O_3(C_7H_5O)_3$]:

C	288	71·28 %
H	20	4·95 %
O	96	23·76 %
		99·99

Die Analyse stimmt also mit Werten überein. die von einem Tribenzoat des Glycerins erfordert werden. Es darf hiernach aus der Analyse gefolgert werden, dass reine Benzoësäureester des Glycerins vorlagen. Die Hefe enthielt also Glycerin (*0,053* %), und zwar, da sie vorher mit Wasser ausgewaschen wurde, wahrscheinlich in den Zellen eingeschlossen.*

* NÄGELI hat zuerst darauf hingewiesen, dass die Hefe Glycerin enthält.

Digitized by Google

Mit der Hefe wurden nun folgende Versuche ausgeführt:

412,6 gr. der Hefe (entsprechend einem trocknen Rückstande von *137,62* gr.), die *0,053%* = *0,0729* gr. Glycerin enthielten, wurden in 1½ *Liter* Wasser zerteilt, zum Wasser dann langsam unter fortwährender Rührung so viel Alkohol zugetan, dass die Flüssigkeit schliesslich *12%* Alkohol enthielt, das Ganze alsdann bei *16—18°* C. *23* Tage lang stehen gelassen. Flüssigkeit und Hefe wurden nach Ablauf dieser Zeit in der Weise auf Glycerin bearbeitet, wie es bei der Bestimmung des Glycerins in der frischen Hefe beschrieben wurde. Die Ausbeute an Glycerinbenzoësäureestern (aus Petroläther umkrystallisirt) betrug *0,607* gr. Diese Menge entspricht *0,1576* gr. Glycerin. Es sind also *0,0847* gr. Glycerin neugebildet worden; die Vermehrung des Glycerins betrug hiernach *116,05%*.

Im zweiten Versuch wurden *734,7* gr. Hefe (entsprechend einem Trockenrückstande von *245,06* gr.), die *0,053%=0,1298* gr. Glycerin enthielten, gleichfalls in *1½ Liter* Wasser zerteilt, die Flüssigkeit mit *6%* Alkohol allmälig versetzt, und das Ganze dann bei *16—18°* C. *12* Tage lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden Flüssigkeit und Hefe auf Glycerin verarbeitet. Die Ausbeute an Glycerinbenzoësäureestern (aus Petroläther umkrystallisirt) betrug *1,1861* gr., entsprechend *0,3081* gr. Glycerin. Es sind also *0,1783* gr. Glycerin neugebildet worden; die Vermehrung des Glycerins betrug hiernach *137,36%*.

Im dritten Versuch wurden *407,2* gr. Hefe (entsprechend *135,82* gr. trocknem Rückstande), die *0,053%* = *0,0715* gr. Glycerin enthielten, in *1½ Liter* Wasser zerteilt, und ohne Zusatz von Alkohol bei *16—18°* C. *23* Tage lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden Flüssigkeit und Hefe auf Glycerin verarbeitet. Die Ausbeute an Glycerinbenzoësäureestern (aus Petroläther umkrystallisirt, betrug *0,0931* gr., entsprechend *0,0241* gr. Glycerin. Von dem ursprünglich in der Hefe enthaltenen Glycerin gingen also im Lauf des Versuches *0,0474* gr. verloren; die Abnahme des Glycerins betrug hiernach *286,3%*.

Die Flüssigkeit hatte im Lauf des letzten Versuches einen stark faulen Geruch bekommen, und war schliesslich von einer recht dicken Schimmeldecke überzogen. Die Hefe war weniger

Digitized by Google

undurchsichtig und etwas zerfliesslich geworden. Ausserdem ist noch zu erwähnen, dass bei der Benzoylirung der wässerigen Lösung von dem Rückstande des alkoholisch-ätherischen Auszuges neben den Benzoësäureestern des Glycerins auch noch anderweitige Benzoylverbindungen in den Niederschlag mit hineingingen. Sie waren aber in Petroläther unlöslich, und konnten daher von den Glycerinbenzoësäureestern leicht getrennt werden. Auf eine nähere Erörterung dieser Substanzen soll hier nicht eingegangen werden; es mag hier nur so viel erwähnt sein, dass diese Benzoylverbindungen bis zu 7,8% Stickstoff enthielten. Die Elementaranalysen ergaben aber sonst keine Werte, aus denen irgend welche Anhaltspunkte für die Erkennung der richtigen Zusammensetzung zu gewinnen gewesen wären. Es ist wahrscheinlich, dass ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Verbindungen vorlag; doch gelang es nicht, aus ihnen einzelne Substanzen mit constantem Schmelzpunkt zu isoliren. Ebenso wenig gelang es, durch die Spaltung der Benzoylverbindungen mit concentrirter Salzsäure (und nachheriger Entfernung der frei gewordenen Benzoësäure durch Ausschütteln mit Aether) bearbeitbare Producte zu gewinnen. Da in den ersten zwei Versuchen, bei der Benzoylirung des wässerigen Auszuges ähnliche Substanzen nicht bemerkt wurden, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass die Entstehung dieser Stoffe durch die Fäulniss der Hefe bedingt war.

In diesem letzten Versuche haben sich — besonders gegen das Ende des Versuches zu — Gasblasen aus der Flüssigkeit entwickelt. Es trat hierbei der Geruch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf. Bei den ersten Versuchen war hingegen keine Gasentwickelung in der Flüssigkeit bemerkbar gewesen. Eine kleine Probe der Hefe nach dem Abschluss der ersten zwei Versuche aus der Flüssigkeit herausgeholt, vergährte den Zucker ebenso gut, wie vor dem Versuch. Sie zeigte auch das gleiche üppige Wachstum auf Kartoffelscheiben. Die Hefe war im Lauf beider Versuche durch verschiedentliche Spaltpilz- und Schimmelkeime verunreinigt geworden; hierfür sprach die Entwickelung recht zahlreicher Bacterien-, und einiger Schimmelpilzcolonien auf der Gelatineplatte. Sie schien jedoch trotz dieser Verunreinigungen von ihrer Lebensfähigkeit kaum etwas eingebüsst zu haben. Sie

Digitized by Google

wurde auf den Kartoffelculturen — wenigstens bis zum *6.* Tage — durch anderweitige, nebenher sich entwickelnde Pilze nicht unterdrückt. Im dritten Versuch, wo die Hefe nur mit Wasser, ohne Zusatz von Alkohol, *23* Tage lang stehen gelassen worden ist, hat sie ihre Fähigkeit, Gährung zu erregen, beinahe vollständig eingebüsst. Sie wuchs auch recht dürftig auf den Kartoffelscheiben, und wurde sehr bald durch andere Pilzarten überholt.

*

Die Hefe hat in allen diesen Versuchen keinen Zucker für ihre Ernährung zur Verfügung gehabt. Sie war überhaupt frei von löslichen Stoffen, die ihr an und für sich die Assimilation von Kohlenstoff möglich gemacht hätten. *Das neugebildete Glycerin konnte nur aus der Substanz der Hefe selbst entstanden sein. Es muss also entweder durch den Stoffwechsel der Hefe gebildet worden sein, oder es ist aus Processen hervorgegangen, die mit dem Zerfall von Hefezellen verknüpft sind.*

Hätte die Hefe an ihrer Substanz in der Weise gezehrt, dass sie, auf Kosten dieser, Zucker gebildet und den dann in Kohlensäure, Alkohol, Glycerin und Bernsteinsäure gespalten hätte, so wäre notwendigerweise eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure zu bemerken gewesen. Da dies nicht der Fall war, so ist — bei den ersten zwei Versuchen — an eine Selbstvergährung gar nicht zu denken. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, *dass die Bildung von Glycerin* mit der alkoholischen Gährung nicht unumgänglich notwendigerweise zusammenhängt, indem eine Production von Glycerin auch dann statt hat, wenn die Möglichkeit einer alkoholischen Gährung nicht vorliegt. Die Bildung von Glycerin steht vielmehr in naher Beziehung zu dem Stoffumsatze in der Hefezelle.*

*

Je länger die Hefe mit irgend einer Flüssigkeit in Berührung bleibt, um so mehr Glycerin kann sie — *in toto* — an die Flüssigkeit abgeben. Es kann daher um so mehr Glycerin in der Flüssig-

* Ob die Bildung der Bernsteinsäure in ähnlicher Weise beurteilt werden kann, darüber sollen gleichfalls Versuche angestellt werden.

Digitized by Google

keit vorgefunden werden, falls es vor weiteren Zersetzungen (vor Fäulniss) geschützt wird.*

Die folgenden Versuche sollen hierfür zur Illustrirung dienen: *1178,4* gr. käuflicher Presshefe (entsprechend einem trocknen Rückstande von *691,01* gr.), die *0,017%* = *0,1174* gr. Glycerin (auf den Trockenrückstand berechnet) enthielten,** wurden am *4. December 1887* in einer geräumigen Flasche in *2 Liter* Wasser zerteilt. Die Flüssigkeit wurde mit *12%* Alkohol versetzt, und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Versuch wurde am *29. Mai 1888* abgebrochen. Eine Probe der Hefe ging mit Zucker Gährung ein; sie wuchs auch auf Kartoffelscheiben, wenn auch erheblich langsamer, wie vor dem Versuch. Flüssigkeit und Hefe wurden in der schon beschriebenen Weise auf Glycerin verarbeitet. Die Ausbeute an Glycerinbenzoësäureestern (aus Petroläther umkrystallisirt) betrug *1,2378* gr., entsprechend *0,3215* gr. Glycerin. Es sind also während des Versuches *0,2041* gr. Glycerin neugebildet worden. Die Vermehrung des Glycerins betrug hiernach *173,85%*.

1252,7 gr. derselben Presshefe (entsprechend einem trocknen Rückstande von *734,58* gr.), die *0,017%* = *0,1248* gr. Glycerin (auf den Trockenrückstand berechnet) enthielten, wurden gleichfalls am *4. December 1887* in *2 Liter 12*-procentigen Alkohols zerteilt, und mit diesem bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Versuch wurde am *24. Januar 1889* abgebrochen. Die Hefe schien am Ende des Versuches bedeutend abgeschwächt, oder gar abgestorben zu sein, denn sie vergährte den Zucker nicht mehr, und wuchs nicht auf Kartoffelscheiben. Bei der Verarbeitung der Flüssigkeit und Hefe au Glycerin betrug die Ausbeute an Glycerinbenzoësäureestern (aus Petroläther umkrystallisirt) *2,1875* gr., entsprechend *0,5681* gr. Glycerin. Es sind also wäh-

---

* Geschieht dies nicht, so nimmt die Menge des Glycerins recht schnell ab, wie z. B. im dritten Versuch. Bei der Wahl der Versuchsbedingungen wurde daher (in den ersten zwei Versuchen) auch diesem Umstande Rechnung getragen.

** Die Hefe vergährte den Zucker kräftig, und wuchs genügend rasch auf Kartoffelscheiben. Sie enthielt grosse Mengen von Bacterien. Eine Stärkebestimmung ergab 67,42 % Stärke.

Digitized by Google

rend des Versuches *0,4433* gr. Glycerin neugebildet worden. Die Vermehrung des Glycerins betrug hiernach *355,2%*.

Die Hefe zeigte in beiden Versuchen keine Spur von Fäulnisserscheinungen. Ihr Aussehen hat sich insofern verändert, dass die Hefe zerfliesslich wurde, und ihre ursprüngliche matt graugelbe Farbe in ein helleres Gelb überschlug. Dies war besonders in der zweiten Portion zu bemerken, welche mit dem *12*-procentigen Alkohol über *13* Monate lang gestanden hat. Da am Ende des Versuches die Hefe so gut wie abgestorben war, so wird dadurch gezeigt, *dass beim Absterben der Hefezellen Glycerin freigemacht wird,* während eine Bildung von Kohlensäure hierbei nicht stattfindet.*

Was die Frage der Entstehung des Glycerins anlangt, so hat man in erster Linie an einen Zerfall des Lecithins zu denken, von welchem *Hoppe-Seyler* nachgewiesen hat, dass es einen constanten Bestandteil der Hefe bildet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Quelle des beim Stoffwechsel, oder beim Zerfall der Hefezellen frei werdenden Glycerins in ihrem Lecithingehalt zu suchen ist.

Es ist nicht zu verkennen, das die aus dem Organismus der Hefe entstandenen Glycerinmengen verhältnissmässig sehr gering sind. Sie bilden nur einen kleinen Bruchteil desjenigen Glycerins, welches mit Hilfe derselben Hefemengen bei der Vergährung von grösseren Quantitäten Zucker unter günstigen Bedingungen erhalten werden kann. Dabei ist freilich der Umstand in Betracht zu ziehen, dass der Stoffwechsel der Hefe, unter einem Alkohol von *6—12%* und ohne Zucker. sehr geringfügig bleibt. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Bedingungen die Hefe allein auch wesentlich grössere Mengen von Glycerin zu produciren vermag.

---

* Brefeld (Landwirthsch. Jahrb., III, IV, 1874, 1875) ist der Meinung, dass das Glycerin beim Absterben der Hefe entsteht, und sich bei der Gährung gar nicht, oder doch nur in geringerer Menge bildet, als es Pasteur angenommen hat.

Digitized by Google

12.

BEITRÄGE ZUR PHYSIOLOGIE UND PATHOLOGIE DES KEHLKOPFES.*

(Experimentelle Untersuchungen zur Lehre von den Kehlkopflähmungen).

Von Dr. A. ÓNODI,

DOCENT AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 21. Januar 1889 vom c. M. *Ludwig Thanhoffer.*

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie) Band VII, pp. 88—99.

Ich beabsichtige, nur meine Experimente kurzgefasst mitzuteilen, da dieselben das Material einer grösseren Arbeit bilden.

Unter normalen Verhältnissen wurden am lebenden Hunde folgende Versuche ausgeführt.

1. *Mittelgrosser Hund.* Auf Reizung (30 cm. II) des linken Recurrens folgt starke Verengerung der Stimmritze und Zusammenziehung der Verengerer derselben Seite; dieselbe Reizung des rechten Recurrens bewirkt eine starke Oeffnung der Stimmritze und Excursion des rechten Stimmbandes.

2. *Mittelgrosser Hund.* Auf Reizung (30 cm. II) des linken Recurrens macht das Stimmband eine starke Excursion nach aussen, es zieht sich nur der Posticus zusammen. Das rechte Stimmband bewegt sich nicht, weil der Recurrens bei der Präparation lädirt wurde. Die wiederholte Reizung des linken Recurrens ergiebt abermals das erwähnte Resultat.

3. *Mittelgrosser Hund.* Auf Reizung (15 cm. II) des rechten Recurrens nähert sich das entsprechende Stimmband. Dieselbe starke Reizung beider Nerven bewirkt ein heftiges Schliessen der

---

* Diese Arbeit erschien auch Centralblatt f. d. med. Wissenschaften, 1889. Nr. 15. u. 16.

Digitized by Google

Stimmritze, deren hinterer Teil während der Atemanstrengungen sich öffnet. Auf schwächere Reizung (20 cm. II) beider Nerven schliesst sich die Stimmritze vorn, der hintere Teil klafft bis auf 2 mm.

4. *Grosser Hund.* Auf Reizung (25 cm. II) beider Recurrentes folgt ein starker Schluss der Stimmritze am hintersten Teil mit einer feinen Oeffnung. Wiederholte Reizung (15 cm. II) ergiebt dasselbe. Nach der Reizung stellt sich auf einige Minuten die Verengerung der Stimmritze ein, welche sich bei der Inspiration wenig erweitert. Stärkere Reizung (10 cm. II) erzielt einen krampfhaften Schluss der Stimmritze, welche jedoch hinten bei der Inspiration sich öffnet.

5. *Kleiner Hund.* Das Tier hat reine hohe Töne, die Stimmritze öffnet sich normal bei der Inspiration, ebenso schliesst sie sich bei der Phonation. Auf Reizung (15 cm. II) beider Nerven verengt sich die Stimmritze im vorderen Drittel, hinten klafft sie: während und nach der Reizung 10 Minuten ist Aphonie eingetreten. Auf Reizung eines Recurrens wird das Tier heiser. Im Ruhestande berühren sich die Stimmbänder nur vorn, auf Reizung beider Nerven folgt eine stärkere Berührung derselben auch nur vorn. Nach 35 Minuten erhält das Tier die Stimme, welche noch ein wenig verschleiert ist; die Stimmbänder berühren sich, in der Mitte einen feinen Spalt zurücklassend. Nach 6 Minuten wird der eine Recurrens gereitzt, das entsprechende Stimmband nähert sich nur vorn dem anderen. Das Tier wird heiser. Dasselbe Resultat bei Reizung des anderen Recurrens.

6. *Grosser Hund.* Auf Reizung (20 cm. II) des linken Recurrens nähert sich das entsprechende Stimmband. Auf Reizung beider Nerven (25 cm. II) folgt schnelleres Ex- und Inspirium, die Stimmbänder nähern sich rasch, hinten nicht vollständig, und bald darauf gehen sie auseinander wie im Ruhestande. Auf etwas stärkere Reizung (20 cm. II) ist die Näherung der Stimmbänder eine stärkere, die Inspirationen treten normal ein, nur anfangs ist das Oeffnen nicht so stark ausgesprochen. Neuer Versuch mit demselben Resultat. Stärkere Reizung (15 cm. II) gibt dementsprechend das erwähnte Resultat. Bei noch stärkerem Strom (10 cm. II), trotz des stärkeren Verschlusses der Stimmritze, folgen die gewönlichen Inspi-

Digitized by Google

rationen, hier und da sogar mit stärkerer Excursion der Stimmbänder. Im Ruhestande ist die Atmung und Bewegung der Stimmbänder ungestört.

Ich habe weitere Versuche bei Anwendung von Chloroform und von Aether ausgeführt.

Versuchsserie mit Chloroform:

1. *Grosser Hund.* Die Chloroformnarkose wurde stufenweise bis zum Eintreten des Todes durchgeführt. Auf Reizung beider Recurrentes (25 cm. II) keine Reaction; auf stärkere Reize (15, 10 cm. II) folgt die Reaction, welche sich ausschliesslich in der Contraction der Verengerer, in dem Schluss der Stimmritze zeigt. Nach dem Tode 2 Minuten war auch nur Verengerung der Stimmritze zu erzielen. Erst nach 3 Minuten auf Reizung beider Recurrentes (10 cm. II) functioniren zum ersten Male die Erweiterer der Stimmritze. Nach 4 Minuten folgt auf Reizung zuerst Verengerung, sodann die Erweiterung der Stimmritze und von da an resultirt auf jede Reizung nur Erweiterung. Nach 8 Minuten macht nur das rechte Stimmband eine Excursion, nach 11 Minuten ebenfalls, aber in geschwächtem Maasse; auf Reizung des linken Recurrens (3 u. 0 cm. II) macht das rechte Stimmband eine Excursion; nach 15 Minuten ist keine Reaction mehr.

Der Kehlkopf wird entfernt und die Muskeln werden freigelegt.

Auf Reizung (10 cm. II) des linken Posticus folgt Erweiterung; wenn eine Elektrode den Posticus, die andere einen Verengerer berührte, folgte ebenfalls Erweiterung; dasselbe Resultat, wenn die eine Elektrode den functionirenden, die andere den todten Posticus berührte. Die rechten Muskeln reagiren nicht, die linken Verengerer schwach.

2. *Mittelgrosser Hund.* Chloroformtod. Kehlkopf entfernt, Muskeln freigelegt.

10 Minuten nach dem Tode contrahiren sich die Erweiterer auf Reizung, mehrmals aber ziehen sich die Verengerer zusammen. Auf Reizung der Verengerer folgt rasche Contraction derselben. Auf Reizung beider Recurrentes ziehen sich die Verengerer zusammen.

3. *Mittelgrosser Hund.* Chloroformtod. Kehlkopf in seiner

Digitized by Google

Lage. 11 Minuten nach dem Tode bewirkt die Reizung (25 cm. II) beider Recurrentes starken Schluss der Stimmritze; nach 2 Minuten dasselbe Resultat. Auf schwächeren Reiz (30 cm. II) dasselbe, nach 5 Minuten ebenfalls. Auf schwächeren Reiz (40 cm. II) verengert sich ein wenig die Stimmritze, auf einen stärkeren Reiz (30 cm. II) schliesst sich dieselbe. Nach 2 Minuten schliesst sich die Stimmritze auf dieselbe Reizung nur vorn, auf einen stärkeren Reiz (25 cm. II) folgt nach 2 Minuten Schluss, nach einer Minute dasselbe Resultat; nach 2 Minuten schliesst sich die Stimmritze nur vorn.

Auf stärkeren Reiz (20 cm. II) schliesst sich die Stimmritze nach 2 Minuten hinten mit einem Spalt, nach weiteren 2 Minuten schliesst sie sich nur vorn, nach einer Minute nur im vorderen Drittel. Nach 2 Minuten folgt auf stärkeren Reiz (15 cm. II) Schluss der Stimmritze, ausgenommen den hintersten Teil, auf wiederholte Reizung nur vorn. Nach 3 Minuten schliesst sich die Stimmritze stark, nach einer halben Minute kaum vorn. Nach einer Minute folgt auf stärkeren Reiz (10 cm. II) heftiger Schluss, nach 2 Minuten ebenfalls, ausgenommen den hinteren Teil. Nach 2 Minuten auf verschieden starke Reize (30, 25, 20, 15 cm. II) bleibt die Stimmritze unverändert, auf stärkere Reizung (10 cm. II) folgt starker Schluss der Stimmritze mit einem Spalt am hintersten Teil. Nach 4 Minuten dasselbe Resultat. Nach einer Minute dasselbe, aber während der Dauer von einer Minute der Reizung öffnet sich stufenweise langsam von hinten nach vorn die Stimmritze, ausgenommen den vordersten Teil. Nach 4 Minuten schliesst sich bei demselben Reiz nur die vordere Hälfte, nach einer Minute dasselbe Resultat, nach einer Minute schliesst sich nur der vordere Teil, welcher sich nach einer viertel Minute öffnet. Nach 4 Minuten verengert sie sich kaum, auf stärkeren Reiz (5,0 cm. II) folgt eine sehr kleine Verengerung. Weiterhin keine Reaction mehr.

Der Kehlkopf und die Muskeln werden freigelegt. Nach 5 Minuten folgt auf Reizung (20 cm. II) der Muskeln keine Reaction. Auf stärkeren Reiz (10 cm. II) nach einer Minute zeigt der linke Transversus und Thyreo-arytaenoideus externus eine kleine Zuckung, der letztgenannte Muskel rechterseits eine kleinere Zu-

Digitized by Google

sammenziehung, ebenso der rechte Posticus. Nach 7 Minuten zieht sich der rechte Thyreo-aryt. externus auf stärkeren Reiz (5 cm. II) stärker zusammen; nach 3 Minuten dasselbe. Nach 2 Minuten zeigen die Mm. thyreo-aryt. int. eine geringe Zusammenziehung.

4. *Grosser Hund.* Chloroformtod. Muskeln freigelegt. 15 Minuten nach dem Tode folgt auf Reizung (40 cm. II) beider Recurrentes heftiger Schluss der Stimmritze. Auf noch schwächeren Reiz (50 cm. II) folgt ebenfalls Schluss nach 3 Minuten. Nach 3 Minuten auf wiederholten Reiz (40 cm. II) starker Schluss; nach 2 Minuten Schluss mit einem Spalt hinten. Nach 3 Minuten bleibt auf stärkeren Reiz (30 cm. II) das hintere Drittel der Stimmritze offen. Nach 2 Minuten folgt auf stärkeren Reiz (20 cm. II) starker Schluss mit einem feinen Spalt hinten, nach einer Minute auf noch stärkeren Reiz (15 cm. II) dasselbe Resultat; nach 2 Minuten auf noch stärkeren Reiz (10 cm. II) ebenfalls, aber die Stimmritze öffnet sich während der Dauer von einer Minute der Reizung langsam und stufenweise von hinten nach vorn. Nach 3 Minuten folgt auf starke Reize (5,0 cm. II) geringe Verengerung der Stimmritze, sodann bleibt sie unverändert. Nach 6 Minuten wird der Posticus berührt (0 cm. II) und es folgt Erweiterung, bei Berührung der Verengerer starke Verengung der Stimmritze. Die eine Elektrode auf den einen Posticus, die andere auf den anderen Posticus gelegt: es resultirt beiderseitige starke Erweiterung. Nach 5 Minuten reagirt der rechte Posticus nicht mehr, der linke noch sehr wenig; der Lateralis reagirt nicht, der Thyreo-aryt. int. und Transversus sehr schwach; der freigelegte Thyreo-aryt. int. zieht sich stark zusammen (0 cm. II).

5. *Mittelgrosser Hund.* Chloroformtod. Muskeln freigelegt und beständig einer 30° C. Luft ausgesetzt. 22 Minuten nach dem Tode reagiren (20 cm. II) beiderseits die Muskeln, ausgenommen die Postici. Nach 5 Minuten dasselbe Resultat; nach 5 Minuten auf stärkeren Reiz (15 cm. II) dasselbe. Nach 5 Minuten auf stärkeren Reiz (10 cm. II) ziehen sich die Verengerer heftig zusammen, die Postici reagiren nicht, ebenso sind allgemein schwächere Reize (40, 30, 20 cm. II) wirkungslos. Nach je 5 zu 5 Minuten dasselbe Resultat. Auf stärkere Reize (5,0 cm. II) folgt heftigere

Digitized by Google

Contraction der Verengerer. Nach 5 Minuten dasselbe, nach 5 Minuten ebenfalls.

1. *Mittelgrosser Hund.* 0,10 Iervin-Alcaloid und 0,50 Morphium subcutan injicirt.

3 Minuten nach dem Tode auf Reizung (30 cm. II) beider Recurrentes keine Reaction; auf stärkeren Reiz (25 cm. II) folgt starke Verengung, auf noch stärkeren Reiz (15 cm. II) starker Schluss der Stimmritze, welcher auch während einer halben Minute dauernder Reizung fortbesteht. Nach 4 Minuten auf denselben Reiz starker Schluss der Stimmritze, welcher während der Reizung einer Minute besteht, in der darauf folgenden halben Minute aber langsam aufhört. Nach 4 Minuten tritt auf denselben Reiz Verengerung ein, auf stärkeren Reiz (10 cm. II) nach 2 Minuten jedoch starker Schluss. Nach 2 Minuten tritt auf starken Reiz (5 cm. II) noch starke Verengerung, aber kein vollständiger Schluss ein. Nachher schwindet die Reaction.

Kehlkopf entfernt, Muskeln freigelegt. Nach 7 Minuten auf Reizung (30,20 cm. II) reagiren die Verengerer und Erweiterer nicht; auf stärkeren Reiz (10 cm. II) nach 2 Minuten ebenfalls; nach 6 Minuten (0 cm. II) dasselbe, es zucken blos die Fasern des Thyreo-arytaenoideus.

Aether wurde bei zwei Hunden angewandt.

1. *Mittelgrosser Hund.* Aether subcutan injicirt. Bis zum Eintritt der Narcose werden die Recurrentes mit schwachen Strömen gereizt. Auf schwachen Reiz (40 cm. II) schliesst sich die Stimmritze; nach 14 Minuten dasselbe; nach 3 Minuten heftiger Schluss, nach 3 Minuten dasselbe, nach 11 Minuten ebenfalls. Nach 5 Minuten tritt die Narcose ein, die Cornea unempfindlich, die Stimmritze unverändert offen, das Tier schläft. Nach einer Minute verengert sich auf schwachen Reiz (40 cm. II) der vordere Teil der Stimmritze, auf stärkeren Reiz (30 cm. II) folgt Schluss; ausser der Reizung ist die offene Stimmritze unverändert. Nach 2 Minuten schliesst auf denselben Reiz sich die Stimmritze, ausgenommen der hintere Teil, auf stärkeren Reiz (20 cm. II) nach einer Minute folgt vollständiger Verschluss; nach 2 Minuten dasselbe. Nach 6 Minuten auf schwache Reize (40,30 cm. II) keine Reaction, auf stärkeren Reiz (20 cm. II) schliesst sich die Stimm-

Digitized by Google

ritze, ausgenommen der hintere Teil, auf noch stärkeren Reiz (15 cm. II) folgt vollständiger heftiger Schluss. Die Narcose wird bis zum Tode ausgeführt. Das Tier atmet schwach. Nach 4 Minuten schliesst sich die Stimmritze vorn auf Reizung (20 cm. II), auf stärkeren Reiz (15 cm. II) dasselbe. Eingetretener Tod. Nach 3 Minuten (10 cm. II) das vorige Resultat, nach 2 Minuten dasselbe. Nach einer Minute auf schwache Reize (40,70 cm. II) keine Reaction, auf stärkeren Reiz (20 cm. II) verengert sich die Stimmritze vorne; nach 4 Minuten ist die Verengerung eine stärkere, nach einer Minute ebenfalls. Nach 2 Minuten (10 cm. II) nähern sich auf einen Moment die Stimmbänder, nach 2 Minuten folgt Schluss mit einem Spalt hinten, nach einer Minute (5 cm. II) keine Reaction; nach einer Minute auf den stärksten Strom (0 cm. II) schliesst sich die Stimmritze, der hinterste Teil ausgenommen.

Die Muskeln werden freigelegt. Nach 9 Minuten gereizt (0 cm. II) die Recurrentes: keine Reaction. Nach Berührung der Postici tritt 1—2 Mal Erweiterung ein, sonst heftiger Schluss der Stimmritze, es wurde entweder der eine Posticus oder beide berührt. Bei Berührung der Verengerer folgt heftige Contraction. Nach 2 Minuten ist Erweiterung nicht auslösbar, der Schluss wie früher, nach 3 Minuten dasselbe. Nach 4 Minuten Posticus und Lateralis reagirt nicht, Transversus noch schwach, Thyr. aryt. ext. und internus ziehen sich noch zusammen.

2. *Grosser Hund.* Aethertod. Werden 12 Minuten nach dem Tode die Recurrentes auch einzeln gereizt (20 cm. II), so tritt starke Contraction der Verengerer ein. Auf schwachen Reiz (30 cm. II) keine Reaction, auf stärkeren (15 cm. II) nach 2 Minuten starker Schluss, nach 3 Minuten (10 cm. II) ebenfalls, wie auch nach einer Minute auf schwächeren Reiz (20 cm. II). Nach 2 Minuten (15 cm. II) folgt Schluss, welcher während der Reizungsdauer einer Minute besteht. Nach einer Minute werden einzeln die Postici berührt (15 cm. II) und es folgt Erweiterung; nach 2 Minuten werden die Recurrentes gereizt und es folgt Schluss der Stimmritze. Nach 7 Minuten schliesst sich auf Reizung (30 cm. II) der Nerven die Stimmritze, die während der Reizung sich etwas öffnet. Auf wiederholte Reizung nach 4 Minuten keine Reaction. Auf

Digitized by Google

Reizung (5 cm. II) der Postici folgt Erweiterung, nach 2 Minuten ebenfalls, nach 3 Minuten: die Erweiterer und Verengerer reagiren gut.

Der linke Lateralis berührt, gleichzeitig auch isolirt der Posticus: Erweiterung, aber in geringerem Grade, als bei alleiniger Berührung des Posticus. Nach 5 Minuten reagirt der Lateralis nicht, der Posticus reagirt aber schwächer, der Transversus und der Thyreoarytaenoideus ext. ziehen sich noch lebhaft zusammen. Nach 4 Minuten dasselbe. Nach 5 Minuten (0 cm. II) Contraction der genannten Muskeln, nach 8 Minuten eine schwächere. Nach 4 Minuten reagiren die Postici nicht, nach 2 Minuten ist noch eine schwache Reaction an den Thyr. aryt. ext. und int. zu beobachten, nach 5 Minuten blos am Thyreoarytaenoideus int., nach 3 Minuten ebenfalls.

Folgende Versuche beziehen sich auf die Muskeln des aus dem Tiere herausgenommenen Kehlkopfes:

1. *Mittelgrosser Hund.* Verblutet. Muskeln freigelegt. 10 Minuten nach dem Tode auf Reize (40,30 cm. II) keine Reaction. Der rechte Posticus wird mit in 37° C. Wasser getauchte und ausgedrückte Wattetampons gewärmt. Nach 3 Minuten wird der linke Posticus gereizt (25 cm. II), es folgt starke Contraction und Erweiterung, der erwärmte Posticus reagirt nicht; nach 2 Minuten dasselbe, nach 5 Minuten ebenfalls; die Verengerer reagiren. Nach 5 Minuten der linke Posticus berührt (20 cm. II): Reaction schwach, rechts nicht; nach einer Minute auf stärkeren Reiz (15 cm. II) folgt stärkere Reaction des linken Posticus, der rechte reagirt nicht; die Verengerer contrahiren sich stark. Nach 4 Minuten reagirt der linke Posticus schwach, der rechte gar nicht. Nach 5 Minuten zieht sich der linke Posticus auf stärkeren Reiz (10 cm. II) kräftig zusammen, der rechte nicht, die Verengerer contrahiren sich. Nach 5 Minuten dasselbe, der rechte Posticus, Lateralis reagirt nicht, die Verengerer schwach. Nach 5 Minuten der rechte Posticus berührt (5 cm. II), der linke contrahirt sich stark, wie bei Berührung desselben, rechter Posticus und Lateralis reagirt nicht. Nach 5 Minuten dasselbe, die rechten Verengerer reagiren schwach. Nach 5 Minuten links Reaction, rechts keine, nach 5 Minuten dasselbe. Nach 5 Minuten reagirt der linke Posticus

Digitized by Google

schwach, der Lateralis nicht, die Verengerer schwach; nach 5 Minuten schwache Reaction, nach 5 Minuten zieht sich blos der Thyreoarytaenoideus internus zusammen, nach 5 Minuten ebenfalls.

2. *Mittelgrosser Hund.* 42 Minuten nach dem Tode reagiren noch der rechte Posticus und die Verengerer einzeln. Nach 52 Minuten reagirt der Porticus kaum, auf Reizung des rechten Recurrens contrahiren sich die Verengerer. Nach 1 Stunde und 6 Minuten reagirt der rechte Posticus nicht, die Verengerer auf Reizung des Recurrens schwächer. Nach 1 Stunde und 52 Minuten keine Reaction.

3. *Mittelgrosser Hund.* Die Postici wurden erwärmt. Die einzelnen Muskeln reagiren gut. 50 Minuten nach dem Tode reagiren (8 cm. II) die Postici nicht. 1 Stunde und 17 Minuten reagiren die Verengerer noch schwach.

4. *Fuchs.* Die Postici erwärmt. 1 Stunde und 1 Minute nach dem Tode hörten die Erweiterer und Verengerer zu reagiren auf. Nach 1 Stunde und 9 Minuten reagiren noch schwach beide Cricothyreoidei.

Die weitere *neue Versuchsserie* wird demnächst der Ung. Akademie für Wissenschaften vorgelegt und sodann auch als Fortsetzung an dieser Stelle mitgeteilt werden.

Digitized by Google

13.

CHEMISCHE ANALYSE EINIGER GEGENSTÄNDE AUS DEM BRONZE-ZEITALTER IN UNGARN.

Von JOSEF LOCZKA,

CUSTOSADJUNCT AM UNGARISCHEN NATIONALMUSEUM ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 15. April 1889. vom o. M. *Josef Alexander Krenner.*

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesitö« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 275—291.

Seit etwa 60 Jahren werden bei uns die Ueberreste des Bronze-Zeitalters gesammelt und als Resultat dieser Bemühungen können wir als sicher constatiren, dass es in vorgeschichtlicher Zeit eine lang währende Epoche gab, in welcher bei uns so wie auch in anderen Teilen Europas das wichtigste Material der Civilisation die Bronze war, wonach die Altertumsforscher auch ganz richtig ein Stadium der Culturgeschichte benannten.

Die Ueberreste des Bronze-Zeitalters sind uns in allen Niederlassungen, in Friedhöfen, in Schatzfunden und in der Nähe alter Bronzegussstätten erhalten geblieben. Die Bronze war in jenem Zeitalter so ausschliesslich im Gebrauch, dass man daraus Waffen, Werkzeuge, Schmuckgegenstände, ja sogar Gefässe verfertigte.

Es ist natürlich, dass durch den allgemeinen und langandauernden Gebrauch der Bronze eigentümliche Formen und Verzierungen entstanden sind. Aber die künstlerische Befähigung jenes Zeitalters war in Europa nicht überall die gleiche, ebenso wenig, wie auch in den entwickelteren culturgeschichtlichen Zeitabschnitten die Culturzustände nicht überall die gleichen sind, sondern in verschiedenen Gegenden verschiedenen Charakter annehmen. So entstanden in Europa verschiedene Stilregionen; eine dieser Regionen breitete sich in den Karpaten und in den

Digitized by Google

Gegenden der östlichen Alpen aus wie auch in der von den grossen Gebirgen sich südwärts ziehenden Gegend, deren Hauptteil Ungarn ist. Diese stilistische Gruppe wurde von den Forschern ungarische Bronzeregion genannt.

Die stilgeschichtlichen Studien werden wohl fleissig betrieben, doch harren noch viele Probleme der zukünftigen Lösung. Solche Probleme sind folgende: *a)* Wo entstand der Stil des Bronze-Zeitalters? *b)* Wie, in welchem Nacheinander und wohin verbreitete er sich? *c)* Verbreitete ihn nur ein Volk, oder waren es mehrere Völker, und wie hiessen diese? *d)* Wann trat dieser Stil in Ungarn auf und wie lange dauerte er? *e)* Können in dieser Region verschiedene Entwicklungsstadien des Bronzestils unterschieden werden, und welche ethnologischen, topographischen und andere Vorbedingungen erzeugten diese Entwicklungsstadien?

Man kann noch nicht wissen, ob diese Probleme gelöst werden können oder nicht, und ob unsere wissenschaftlichen Mittel hiezu hinreichen.

Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse scheint es, dass die archäologischen Stützpunkte allein zur Lösung genannter Probleme ungenügend sind, und dieser Umstand hatte zur Folge, dass die Archäologen auch andere Wissenschaften und ihre Methoden zu Hilfe nahmen. Die erfolgreichste Hilfe hat die Archäologie offenbar von jener Naturwissenschaft zu gewärtigen, welche die Stoffe der sichtbaren Welt in ihre Elemente zerlegt, welche also auch von den aus verschiedenen Ur-Zeitaltern übrig gebliebenen Denkmälern bestimmt zu sagen weiss, aus welchen Bestandteilen sie bestehen. Der Chemie war daher bei den prähistorischen Untersuchungen eine überaus wichtige Rolle zugedacht, da die chemische Untersuchung besonders der Ueberreste aus dem Metallzeitalter nach vielen Richtungen unumstössliche Stützpunkte zu bieten versprach. Daher sehen wir schon seit den fünfziger Jahren diese Wissenschaft im Dienste der Archäologie. Bibra und Wibel analysiren der Reihe nach prähistorische Bronze- und Eisenfunde, ihre Analysen zählen nach Hunderten und noch immer dauern die Untersuchungen fort. In Ungarn befassten sich bis jetzt mit der chemischen Untersuchung præhistorischer Ge-

Digitized by Google

genständie die Universitäts-Professoren JOSEF SZABÓ, ADALBERT LENGYEL,* sowie der qu. Prof. am Polytechnikum Dr. KARL NENDTVICH.

Der Aufforderung des Herrn HAMPEL, Custus der archäologischen Abteilung des Ung. Nat. Museums, folgend, setzte ich diese Untersuchungen fort und hiemit habe ich die Ehre 25 chemische Analysen der löblichen Akademie vorzulegen.

Bei der Auswahl der zur Analyse bestimmten Gegenstände waren drei wichtige Gesichtspunkte maassgebend. Diese sind folgende:

I. Das Materiale wurde grösseren Funden entnommen und zwar solchen, die als Depôt-Funde des Bronze-Zeitalters gelten.

Solche Funde sind die folgenden: *a)* der Bodrog-Keresztúrer; *b)* der Pécs-Bozsóker; *c)* der Felső-Dobszaer; *d)* der Koroser; *e)* der Puszta-Szt.-Imreer; *f)* aus dem Friedhofe von Lengyel: *g)* von der prähistorischen Ansiedlung in Kis-Terenne; *h)* der Ispánlaker Fund.

II. Diese Funde gehören verschiedenen Gegenden des Landes:

1. Die Gegend jenseits der Donau ist durch *a)* Bozsók, *b)* Koros und *c)* Lengyel vertreten.

2. Ober-Ungarn durch *a)* Felső-Dobsza, *b)* Bodrog-Keresztúr, *c)* Kis-Terenne.

3. Nieder-Ungarn durch Puszta-Szt.-Imre.

4. Siebenbürgen durch Ispánlak.

III. Unter den analysirten Gegenständen sind 6 Waffen, 4 Werkzeuge, 7 Schmucksachen, 7 Gussklumpen und ein schlackenartiges Stück.

Herr WOSINSZKY, der Einsender der Gegenstände Nr. 16, 17, 18, 19, schreibt diesbezüglich folgendermaassen: «Die von mir gesendeten Gegenstände sind auf dem Gebiete der prähistorischen Ansiedlung von Lengyel gefunden worden. Diese Ansiedlung wurde durch ein Volk des Neolith-Zeitalters in eine Erdfestung umgestaltet, wo es sich tief in der Erde Wohnungen ausgrub. Die Todten wurden in zusammengeschrumpftem Zustande und auf der

* Természettudományi Közlöny. 1867. VII. p. 309.

Digitized by Google

rechten Seite liegend in der Nähe der Wohnungen in gemeinsamen Friedhöfen bestattet, wie es das Exemplar im Ung. Nat. Museum veranschaulicht.

Vermutlich ist diese Bestattungsweise die älteste in Europa.

Die in den Höhlen von Laugerie-Basse und Menton in Frankreich in ebenderselben Lage aufgefundenen Skelette werden von den Archäologen fast ausnahmslos noch immer als Ueberreste des Palæolith-Zeitalters betrachtet. Die Funde von Lengyel scheinen zu beweisen, dass dieses stark dolichocephal gebaute Volk in dem Neolith-Zeitalter lebte und viele Umstände zeigen, dass es den ältesten Pfahlbau-Völkern in der Zeit voranging. Von diesem Volke finden wir nur in Mittel-Europa Spuren in kleineren Kreisen.

Die aufgefundenen Todten von Lengyel sind reichlich mit abgesprengten und polirten Steinsachen versehen. Aber in einigen wenigen Fällen fanden wir unter Anderem am Hals die analysirten Perlen. (Runde flache Perlen, auf Dentalien gereihte Perlen, Blechröhrchen.)

Dieses sind die einzigen Metallgegenstände, welche das Eigentum jenes in zusammengeschrumpfter Lage bestatteten Volkes bildeten und welche zur Frage des Kupfer-Zeitalters oder zur Geschichte der Metallurgie die wichtigsten Daten liefern.

Die Niederlassung in Lengyel wurde später kurze Zeit hindurch von einem Volk des Bronze-Zeitalters bewohnt, das seine Todten schon auf dem Rücken liegend und in gestreckter Haltung beerdigte, und welches ebendort mit ziemlich vollkommenen Gussformen Metallurgie betrieb.

Von diesem Volke stammt das analysirte Stück eines gegossenen Meissels. Das Verhältniss des Bleies, Zinns und Kupfers in diesem Stücke zeigt schon auf eine genügend vollkommene Kenntniss der Metallgiesserei».

*

Der Gang der Analyse dieser Gegenstände war im Allgemeinen folgender:

Die gewöhnlich mit Patina überzogenen Gegenstände wurden zuerst mit der Feile gereinigt, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet.

1. Von dem derartig gereinigten Materiale wurde eine ge-

Digitized by Google

wisse Quantität abgewogen und in einer bedeckten tiefen Glasschale mit zur Hälfte verdünnter rauchender Salpetersäure übergossen (auf 1 gr. Substanz 9 k. c. verdünnter Salpetersäure); nach der Auflösung wurde zur Trockene verdampft, mit wenig Salpetersäure befeuchtet, die löslichen Salze mit Wasser aufgenommen, nach vollkommener Klärung wurde filtrirt und die Metazinnsäure als Zinndioxyd bestimmt. Enthielt der betreffende Gegenstand Antimon und Phosphor, so schieden diese mit der Metazinnsäure ab und wurden im oxydirten Zustande mitgewogen. Das Antimon wurde dann vom Zinn nach der Levol'schen Methode getrennt, bestimmt und als Antimontetroxyd vom Zinndioxyd abgezogen. Der Phosphor wurde immer aus einer neuen Portion bestimmt und die bezügliche Menge vom Zinndioxyd als Phosphorpentoxyd abgerechnet.

2. Enthielt der Gegenstand Silber, so wurde dieses in der von 1) abfiltrirten Lösung durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure abgeschieden und bestimmt.

3. Enthielt der Gegenstand Blei, so wurde die vom Chlorsilber abfilrirte Lösung mit der genügenden Quantität verdünnter Schwefelsäure eingedampft, das Blei fiel als schwefelsaures Bleioxyd nieder und wurde als solches bestimmt.

4. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, in einen Messkolben gebracht und eine bestimmte Quantität davon abgewogen. Aus dieser abgewogenen stark verdünnten und mit Salzsäure versetzten Lösung wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und im Wasserstoffstrom als Kupfersulfür bestimmt. Die abfiltrirte Lösung wurde aufbewahrt.

In vielen Fällen wurde das Kupfer aus einer kleineren Quantität Substanz für sich bestimmt.

5. Aus der unter 4. übriggebliebenen Kupferlösung wurde das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die abfiltrirte Lösung mit der unter 4. gewonnenen Lösung vereinigt und neutralisirt, worauf das Eisen, Cobalt und Nickel mit wenig Schwefelammon ausgefällt wurde. Die Sulfide wurden gelöst, oxydirt und das Eisen durch Kochen mit essigsaurem Natron abgeschieden und als Oxyd bestimmt.

Digitized by Google

6. Das vom Eisen getrennte Cobalt und Nickel wurden als Sulfide gefällt und nach gehöriger Behandlung als Metalle bestimmt. Hierauf wurde in Salzsäure gelöst, das Cobalt mit salpetrigsaurem Kali abgeschieden und nach betreffender Behandlung als Metall bestimmt. Das Cobalt wurde von der obengewonnenen Gesammtmenge von Cobalt und Nickel abgezogen, die Differenz gab das Nickel. In manchen Fällen wurden Cobalt, Eisen und Nickel zusammen als Metalle bestimmt.

7. Der Phosphor und der Schwefel wurden je aus einer neuen Quantität Substanz bestimmt. Der Phosphor wurde als pyrophosphorsaure Magnesia und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gewogen.

8. Mehrere Gegenstände enthielten auch Arsen, welches nach geeigneter Behandlung der Substanz als arsensaure Ammonmagnesia bestimmt wurde.

9. Der Gegenstand Nr. 10 enthielt neben Zinn auch Antimon und Arsen deren Trennung und Bestimmung nach der Methode Lesser-Klarke * ausgeführt wurde.

In den Gegenständen Nr. 20, 21, 22, 24 wurde nicht auf Phosphor reagirt.

Die mitgeteilten specifischen Gewichte repräsentiren das Mittel zweier gut übereinstimmender Bestimmungen.

Jedem analysirten Gegenstande fügte ich der leichteren Indentificirung wegen die Inventar-Nummer bei.

1.

Fragment eines Schwertes. XI. 39. a. k. 8.
Sp. Gewicht: 8·810.

I. 1·0975 gr. Substanz gab: 0·1146 gr. Zinndioxyd, 0·0027 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 1·2571 gr. Kupfersulfür, 0·0056 gr. Cobalt, Nickel und Eisen. II. 1·1125 gr. Substanz gab: 0·0017 gr. pyrophosphorsaure Magnesia.

---

* Zeitschrift für analytische Chemie 1888. II. Heft. p. 218.

Digitized by Google

In Procenten:

Cu	= 91·40
Sn	= 8·20
Pb	= 0·16
Co, Fe, Ni	= 0·51
P	= 0·04
	100·31

2.

Schwertgriff. $\frac{171}{874}$. 4.

Sp. Gewicht: 8·1847.

1·1120 gr. Substanz gab: 0·1314 gr. Zinndioxyd, 0·0006 gr. Silber, 0·0069 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 1·2631 gr. Kupfersulfür, 0·0045 gr. Cobalt und Nickel und 0·0003 gr. Eisenoxyd.

In Procenten:

Cu	= 90·64
Sn	= 9·29
Sb	= Spuren
Pb	= 0·42
Ag	= 0·05
Co, Ni	= 0·40
Fe	= 0·01
	100·81

3.

Gerades Schwert. XI. 59. $\frac{871}{285}$.

Sp. Gewicht: 8·5763.

0·9590 gr. Substanz gab: 0·1248 gr. Zinndioxyd, 0·0097 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 1·0686 gr. Kupfersulfür.

In Procenten:

Cu	= 88·92
Sn	= 10·23
Sb	= Spuren
Pb	= 0·69
Fe	= Spuren
	99·84

Digitized by Google

4.

Lanze mit abgebrochener Spitze. Vácz. XIII. 64. 1. 1868. 35. $\frac{IX}{2}$ $\frac{841}{285}$.

Sp. Gewicht: 8·6008.

I. 1·0842 gr. Substanz gab: 0·0036 gr. Silber, 0·0810 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 1·1762 gr. Kupfersulfür, 0·0061 gr. Cobalt, Nickel und Eisen. — II. 0·7069 gr. Substanz gab: 0·0112 gr. schwefelsauren Baryt. — III. 0·8097 gr. Substanz gab: 0·0054 gr. Antimon, 0·0676 gr. Zinndioxyd, dieses war mit wenig Kupferoxyd verunreinigt.

In Procenten:

Cu	= 86·57
Sn	= 6·56
Sb	= 0·66
Pb	= 5·10
Ag	= 0·33
Co, Ni	= 0·56
Fe	= Spuren
S	= 0·21
P	= Spuren
	99·99

5.

Gussklumpen von Puszta Szent-Imre. $\frac{142}{1882}$. 46.

Sp. Gewicht: 8·6638.

I. 1·7046 gr. Substanz gab: 2·0471 gr. Kupfersulfür, 0·1280 gr. schwefelsauren Baryt, 0·0008 gr. Cobalt, 0·0306 gr. Nickel, 0·0141 gr. Eisenoxyd. — II. 1·1333 gr. Substanz gab: 0·0099 gr. arsensaure Ammonmagnesia und III. 1·5248 gr. Substanz gab: 0·0035 gr. pyrophosphorsaure Magnesia.

In Procenten:

Cu	= 95·83
Co	= 0·04
Ni	= 1·79
Fe	= 0·57
S	= 1·03
As	= 0·34
P	= 0·06
	99·66

Digitized by Google

6.

Gussklumpen mit × eingesägtem Zeichen von Pécs-Bozsók. Sp. Gewicht: 8·5421.

I. 1·3155 gr. Substanz gab: 0·0211 gr. schwefelsauren Baryt. II. 2·0468 gr. Substanz gab: 0·0175 gr. arsensaure Ammonmagnesia, 0·0023 gr. unlöslichen Rückstand. — III. 0·1406 gr. Substanz gab: 0·1742 gr. Kupfersulfür. — IV. 1·9137 gr. Substanz gab: 0·0026 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — I+II. 3·3623 gr. Substanz gab: 0·0026 gr. Cobalt und 0·0015 gr. Nickel.

In Procenten:

Cu	= 98·87
Fe	= Spuren
Co	= 0·08
Ni	= 0·04
S	= 0·22
As	= 0·33
P	= 0·03
Unlöslicher Rückstand	= 0·11
	99·68

7.

Guss-Zapfen von Bodrog-Keresztur. $\frac{38}{881}$. 184.

Sp. Gewicht: 8·1627.

I. 0·1349 gr. Substanz gab: 0·1682 gr. Kupfersulfür. — II. 1·1521 gr. Substanz gab: 0·0003 gr. Silber, 0·0329 gr. schwefelsauren Baryt. — II+III. 2·2493. gr. Substanz gab: 0·0005 gr. Eisenoxyd, 0·0012 gr. Cobalt, 0·001 gr. Nickel, 0·0009 gr. pyrophosphorsaure Magnesia.

In Procenten:

Cu	= 99·50
Ag	= 0·02
Fe	= 0·01
Co	= 0·05
Ni	= 0·04
S	= 0·39
P	= 0·01
	100·02

Digitized by Google

8.

Fragment mit Henkel von Bodrog-Keresztúr. $\frac{38}{881}$ .94. B.-Keresztúr.

Sp. Gewicht: 8·3428.

I. 1·0443 gr. Substanz gab: 0·1247 gr. Zinndioxyd, 0·0054 gr. schwefelsaures Bleioxyd. — II. 0·1833 gr. Substanz gab: 0·2054 gr. Kupfersulfür. — III. 0·9255 gr. Substanz gab: 0·00024 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — I + III. 1·9698 gr. Substanz gab: 0·0009 gr. Cobalt, 0·007 gr. Nickel.

In Procenten:

Cu =	89·45
Sn =	9·38
Pb =	0·35
Fe =	Spuren
Co =	0·04
Ni =	0·35
P =	0·07
	99·64

9.

Säge von Bodrog-Keresztúr. 157.

Sp. Gewicht: 8·7477.

I. 0·1718 gr. Substanz gab: 0·1888 gr. Kupfersulfür. — II. 1·2060 gr. Substanz gab: 0·1867 gr. Zinndioxyd, 0·0014 gr. schwefelsaures Bleioxyd. — III. 1·1679 gr. Substanz gab: 0·0016 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — II + III. 2·3739 gr. Substanz gab: 0·0024 gr. Cobalt, 0·0037 gr. Nickel.

In Procenten:

Cu =	87·69
Sn =	12·17
Pb =	0·07
Co =	0·10
Ni =	0·15
P =	0·03
	100·21

Digitized by Google

10.

Lanze mit abgebrochener Spitze von Kapuvár. 1. 1870. 45 $\frac{841}{285}$ IX 3.

Sp. Gewicht: 8·3727.

0·9883 gr. Substanz gab: 1·1411 gr. Kupfersulfür, 0·0075 gr. Silber, 0·0371 gr. Antimontetroxyd, 0·0394 gr. arsensaure Ammonmagnesia, 0·0036 gr. Cobalt und Nickel, 0·0024 pyrophosphorsaure Magnesia; das Zinn wurde aus der Differenz bestimmt.

In Procenten:

Cu	= 92·14
Sn	= 2·16 *
Sb	= 2·96
As	= 1·57
Pb	= Spuren
Ag	= 0·75
Co, Ni	= 0·36
Fe	= Spuren
P	= 0·06
	100·00

11.

Klapperndes Anhängsel von Kis-Terenne $\frac{862}{65}$.

Sp. Gewicht: 8·7766.

I. 1·0936 gr. Substanz gab: 0·2503 gr. Zinndioxyd, 0·0089 gr. schwefelsaures Bleioxyd. — II. 0·2569 gr. Substanz gab: 0·2625 gr. Kupfersulfür. — III. 0·7719 gr. Substanz gab: 0.0011 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — I + III. 1·8655 gr. Substanz gab: 0·0017 gr. Eisenoxyd, 0·0040 gr. Cobalt und 0·0082 gr. Nickel.

In Procenten:

Cu	= 81·54
Sn	= 17·99
Pb	= 0·55
Fe	= 0·06
Co	= 0·21
Ni	= 0·43
Zn	= Spuren
P	= 0·03
	100·81

* Aus der Differenz bestimmt.

Digitized by Google

12.

Gussklumpen von Bodrog-Keresztúr. $\frac{38}{881}$. 164.

Sp. Gewicht: 8·6219.

I. 1·2415 gr. Substanz gab: 0·0145 gr. arsensaure Ammonmagnesia. — II. 1·2884 gr. Substanz gab: 0·1102 gr. schwefelsauren Baryt. — II+III. 2·4901 gr. Substanz gab: 0·0192 gr. Eisenoxyd, 0·0133 gr. Cobalt, 0·0048 gr. Nickel, 0·0019 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — IV. 0·2301 gr. Substanz gab: 0·2810 gr. Kupfersulfür.

In Procenten:

Cu =	97·45
Fe =	0·53
Co =	0·53
Ni =	0·19
As =	0·46
S =	1·17
P =	0·02
	100·35

13.

Ein schlackenartiges unnumerirtes Stück von Pécs-Bozsók. Dieses ist eine viel Kupfer enthaltende Schlacke. Das Aeussere ist oxydirt, und besteht aus einer braunen, leicht zu entfernenden Schichte. Der innere Teil ist sehr hart, porös und von graulicher Farbe. Die Poren sind hie und da mit gelbbraunem Roste bedeckt. Dieses Stück, da es nicht homogen war, untersuchte ich nur qualitativ; quantitativ wurde blos das Kupfer bestimmt.

Qualitativ wurde nachgewiesen: Arsen und Antimon in erheblicher Menge, dann Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel, sehr wenig Kalk, sehr wenig Phosphor und wenig Kieselsäure. 0·3801 gr. Substanz gab: 0·3573 gr. Kupfersulfür.

In Procenten:

$Cu = 75·01.$

Digitized by Google

14.

Gussklumpen von Bodrog-Keresztúr. $\frac{38}{1881}$. 225.

Sp. Gewicht: 8·5458.

I. 1·0201 gr. Substanz gab: 0·0003 gr. Silber. — II. 0·2962 gr. Substanz gab: 0·3655 gr. Kupfersulfür. — III. 1·1471 gr. Substanz gab: 0·0306 gr. schwefelsauren Baryt, 0·0005 gr. Silber. — I+III. 2·1672 gr. Substanz gab: 0·0099 gr. Eisenoxyd, 0·0093 gr. Cobalt, 0·0038 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — IV. 0·7452 gr. Substanz gab: 0·0049 gr. arsensaure Ammonmagnesia.

In Procenten:

Cu	= 98·47
Ag	= 0·02; 0·04
Fe	= 0·31
Co	= 0·42
Ni	= Spuren
Zn	= Spuren
P	= 0·04
As	= 0·25
S	= 0·35
	99·86

15.

Säge von Bodrog-Keresztúr. $\frac{38}{1881}$. 110.

Sp. Gewicht: 8·8173.

I. 1·0040 gr. Substanz gab: 0·0772 gr. Zinndioxyd, 0·0047 gr. schwefelsaures Bleioxyd. — II. 0·9885 gr. Substanz gab: 0·0029 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — III. 0·2310 gr. Substanz gab 0·2713 gr. Kupfersulfür. — I+II. 1·9925 gr. Substanz gab: 0·0015 gr Eisenoxyd, 0·0013 gr. Cobalt und 0·0057 gr. Nickel.

In Procenten:

Cu	= 93·72
Sn	= 6·04
Pb	= 0·31
Fe	= 0·05
Co	= 0·06
Ni	= 0·28
Zn	= Spuren
P	= 0·08
	100·54

Digitized by Google

16.

Runde und flache Perlen aus dem prähistorischen Friedhofe von Lengyel.

Von diesen Perlen standen mir drei Stück zur Verfügung und da sie schon gänzlich in Patina umgewandelt waren. so konnte ihre Untersuchung blos eine qualitative sein. Sie enthielten: Kohlendioxyd, Kupfer, Eisen, Cobalt, Phosphor; die Anwesenheit von Zink und Arsen konnte nicht sicher festgestellt werden.

17.

Auf Dentalien gereihte Perlen aus dem prähistorischen Friedhofe von Lengyel.

Sp. Gewicht: 8·9587.

0·2501 gr. Substanz gab: 0·3132 gr. Kupfersulfür.

In Procenten:

$Cu = 99{\cdot}93.$

$Fe =$
$As =$ } Spuren
$P =$

99·93.

18.

Blechröhrchen aus dem prähistorischen Friedhofe von Lengyel.

Sp. Gewicht: 8·5452.

0·2454 gr. Substanz gab: 0·3063 gr. Kupfersulfür.

In Procenten:

$Cu = 99{\cdot}60$

$Fe =$
$Zn =$
$As =$ } Spuren
$P =$

99·60

Der Phosphor konnte wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Digitized by Google

19.

Stück eines gegossenen Meissels aus dem prähistorischen Friedhofe von Lengyel.

Sp. Gewicht: 9·2326.

I. 0·2235 gr. Substanz gab: 0·2001 gr. Kupfersulfür. — II. 0·6922 gr. Substanz gab: 0·0506 gr. Zinndioxyd, 0·2336 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 0·0007 gr. Cobalt, 0·0007 gr. Eisenoxyd.

In Procenten:

Cu =	71·44
Sn =	5·74
Pb =	23·04
Co =	0·10
Fe =	0·07.
	100·39

20.

Trichterartiges Schmuck-Gehänge aus dem Dobszaer Funde. $\frac{868}{83}$. loc. XXX. IV. t. 40. Nummer.

0·8282 gr. Substanz gab: 0·1784 gr. Zinndioxyd, 0·0019 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 0·8542 gr. Kupfersulfür, 0·0037 gr. Cobalt, Nickel und Eisen.

In Procenten:

Cu =	82·30
Sn =	17·03
Pb =	0·15
Fe = Co = Ni =	0·45
	99·93

21.

Trichterartiges Schmuck-Gehänge aus dem Dobszaer Funde. $\frac{131}{1883}$. Nummer 43. 54. loc. M. Behälter.

1·8725 gr. Substanz gab: 0·3093 gr. Zinndioxyd, 0·0056 gr. schwefelsaures Bleioxyd, 2·0252 gr. Kupfersulfür, 0·0089 gr. Cobalt, Nickel und Eisen.

Digitized by Google

In Procenten:

$Cu =$	86·31
$Sn =$	12·98
$Pb =$	0·20
$Fe =$	0·47
$Co =$	
$Ni =$	
	99·96

22.

Scheibenartige Platte von Koros. $\frac{873}{44}$. 4. XLV. Tafel 74.

1·3111 gr. Substanz gab: 0·1749 gr. Zinndioxyd, 1·4531 gr. Kupfersulfür, 0·0018 gr. Cobalt, Eisen und Nickel.

In Procenten:

$Cu =$	88·44
$Sn =$	10·48
$Co =$	0·13
$Ni =$	
$Fe =$	
	99·05

23.

Gussklumpen aus Kupfer von Sopron-Ujfalu. $\frac{74}{1885}$.

I. 0·2453 gr. Substanz gab: 0·3049 gr. Kupfersulfür. — II. 1·5109 gr. Substanz gab: 0·0040 gr. Silber, 0·0989 gr. schwefelsauren Baryt.

In Procenten:

$Cu =$	98·93
$Ag =$	0·26
$S =$	0·89
$Fe =$	Spuren
$As =$	Spuren
$P =$	Spuren
	100·08

Digitized by Google

24.

Rohes Material in Gestalt eines Stäbchens (?) von Ispánlak. Sp. Gewicht: 8·6124.

I. 0·2871 gr. Substanz gab: 0·3376 gr. Kupfersulfür. — II. 1·2230 gr. Substanz gab: 0·0044 gr. schwefelsaures Bleioxyd. — III. 1·1603 gr. Substanz gab: 0·0012 gr. pyrophosphorsaure Magnesia. — II+III. 2·3833 gr. Substanz gab: 0·0049 gr. Eisenoxyd, 0·0013 gr. Cobalt, 0·0060 gr. Nickel. — IV. 0·8209 gr. Substanz gab: 0·0670 gr. Zinndioxyd.

In Procenten:

Cu =	93·83
Sn =	6·41
Pb =	0·24
Fe =	0·14
Co =	0·05
Ni =	0·25
P =	0·02
	100·94

25.

Halbmondförmiges Anhängsel. Ohne Nummer, aus der 44. Reihe von der vorletzten 34. Tafel.

1·4586 gr. Substanz gab: 0·3927 gr. Zinndioxyd, 1·4299 gr. Kupfersulfür, 0·0050 gr. Cobalt, Nickel und Eisen.

In Procenten:

Cu =	78·23
Sn =	21·16
Pb =	0·27 *
Fe = *Co* = *Ni* =	0·34
	100·00

Dieses wären die Resultate, welche ich bei der Analyse der Gegenstände aus dem Bronze-Zeitalter in Ungarn erhielt.

In wiefern diese Resultate zur Lösung der durch Herrn Dr. Josef Hampel eingangs dieser Abhandlung angeführten Fragen beitragen, das zu beurteilen muss den Archæologen überlassen werden.

* Aus der Differenz bestimmt.

Digitized by Google

14.

ÜBER EINIGE BENZOYLVERBINDUNGEN.

Von O. HINSBERG und L. v. UDRÁNSZKY.*

(Aus dem vom Professor *Baumann* geleiteten chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.)

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom o. M. und Classenpräsidenten *Karl v. Than*.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesitő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 334—340.

Die von BAUMANN** für den Nachweis und die Bestimmung mehrwertiger Alkohole angegebene Methode, welche darin besteht, dass man diese Körper durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid in feste wasserunlösliche Verbindungen überführt, hat sich, wie aus weiteren Arbeiten BAUMANN's und seiner Schüler*** hervorgeht, auch für die Abtrennung anderer Körper der Fettreihe als geeignet erwiesen.

Wir haben im Einverständniss mit Herrn Prof. BAUMANN die Methode zur Darstellung der Benzoylverbindungen verschiedener Phenole und aromatischer Aminbasen benutzt, wobei sich herausgestellt hat, dass das Verfahren auch in der aromatischen Reihe in den meisten Fällen anwendbar ist und dass dasselbe vielfach geeignet erscheint, Phenole, Amine und Amidophenole aus unreinen Lösungen abzuscheiden und zu erkennen. Man verfuhr bei der Benzoylirung stets so, dass ein Ueberschuss von Natronlauge (auf 1 Teil Benzoylchlorid 10 Teil 10-procentiger Natronlauge) zur Anwendung kam und das Reactionsgemisch beim Schütteln

---

* Diese Arbeit erschien auch LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. 254, pag. 252.

** Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 3218.

*** DIEZ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 472; WEDENSKI, daselbst 13, 66; UDRÁNSZKY und BAUMANN. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2744. Orvosi Hetilap 1888.

Digitized by Google

zugleich durch einen Wasserstrahl kräftig abgekühlt wurde. Die Reaction ist nach zwei bis fünf Minuten langem Schütteln beendet; die Ausbeuten erreichen in den meisten Fällen nahezu die von der Theorie verlangte Höhe.

Einwertige Phenole und Aminbasen (Phenol, Naphtol, Anilin, Naphtylamin u. s. w.) lassen sich, wenn man wie beschrieben, verfährt, sehr leicht und glatt benzoyliren; weniger glatt verläuft die Benzoylirung des Monomethylanilins, von welchem, unter den angeführten Bedingungen, stets ein Teil unverändert bleibt. Bei den Nitranilinen hat sich ein wesentlicher Unterschied gezeigt. Während *o*- und *p*-Nitranilin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und 10-procentiger Natronlauge nicht benzoylirt werden können, lässt sich *m*-Nitranilin auf diese Weise sehr leicht in die entsprechende Benzoylverbindung überführen. Dies ist leicht erklärlich, da bekanntlich die Nitrogruppe in Metastellung den positiven Charakter der Amidogruppe am wenigsten beeinflusst. Auch bei den Nitrophenolen zeigt sich ein ähnlicher Unterschied, indem *p*-Nitrophenol sich noch ziemlich gut benzoyliren lässt, während *o*-Nitrophenol unverändert bleibt. Die Nitrogruppe in der Orthostellung hat demnach einen grösseren Einfluss auf die Hydroxylgruppe, wie in der Parastellung.

Die von uns nach der BAUMANN'schen Methode dargestellten Dibenzoate der Dioxybenzole stimmen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit den von DÖBNER * nach ande-Methoden dargestellten Verbindungen vollkommen überein.

Von den dreiwertigen Phenolen wurden Phloroglucin und Pyrogallol untersucht und festgestellt, dass die sich zunächst amorph abscheidenden Benzoylverbindungen nach dem Auflösen in Alkohol oder Aceton krystallinisch werden.

Bei den aromatischen Diaminen giebt die Benzoylirung nahezu quantitative Ausbeuten. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Orthodiamine nach dieser Methode keine Anhydrobasen, sondern Dibenzoylverbindungen liefern. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:

---

* LIEBIG's Ann. d. Chemie. Bd. CCX. S. 256.

Digitized by Google

Dibenzoyl-o-Phenylendiamin.— Weisse schwerlösliche Blättchen. Schmelzpunkt über 280°.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N	8,86	9,13.

Dibenzoyl-p-Phenylendiamin. — Weisse Blättchen, welche schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, kaum löslich in Wasser sind. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

	Berechnet für $C_6H_4(NHCOC_6H_5)_2$	Gefunden
N	8,86	8,9.

Beim Nitriren entsteht ein Nitroproduct von der Formel $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(NHCOC_6H_5)_2\end{cases}$ (Gefunden $N=11{,}47$. Berechnet 11,6). Dasselbe bildet gelbe schwerlösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 251°, welche beim Spalten mit Schwefelsäure, das bei 137° schmelzende Nitro-*p*-Phenylendiamin liefern.

Dibenzoyl-m-Phenylendiamin.—Weisse schwerlösliche Blättchen. Der Schmelzpunkt wurde genau wie ihn RUHEMANN * angiebt bei 240° gefunden.

Dibenzoyl-o-Toluylendiamin. — Weisse Krystalle. Wir fanden den Schmelzpunkt etwas höher wie HÜBNER **, nämlich bei 263—264° statt bei 260—261°.

	Berechnet für $C_7H_6(NHCOC_6H_5)_2$	Gefunden
C	76,36	76,44
H	5,45	5,49
N	8,48	8,7.

Die Abspaltung dieser Verbindung aus wässerigen Lösungen wurde quantitativ verfolgt und dabei gefunden, dass selbst noch bei einer Verdünnung von 1 : 20,000, 95,7 pC. des Toluylendia-

* Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2652.

** LIEBIG's Ann. d. Chemie 208, 314.

Digitized by Google

mins in Form seiner Dibenzoylverbindung abgeschieden werden kann.*

Das nähere Studium des Körpers hat ergeben, dass derselbe gegen kochende concentrirte Salzsäure und Kalilauge, sowie gegen Reductionsmittel (Zinkstaub und Natronlauge, Zinn und Salzsäure) sehr widerstandsfähig ist, und dass er bei der kurzen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in die bei 192° schmelzende, von HÜBNER gleichfalls schon beschriebene Monobenzoylverbindung von der Formel $C_7H_6\begin{matrix}NH_2\\NHCOC_6H_5\end{matrix}$ übergeht. Erwärmt man einige Stunden mit starker Schwefelsäure, so tritt vollständige Spaltung in Toluylendiamin und Benzoësäure ein. Ein ähnliches Verhalten werden jedenfalls auch die übrigen dibenzoylirten Diamine zeigen.

Dibenzoyl-α-β-Naphtylendiamin. — Schwach rötlich gefärbte Blättchen, welche in Alkohol und Eisessig schwer, in Wasser kaum löslich sind. Schmelzpunkt 291°.

	Berechnet für $C_{10}H_6(NHCOC_6H_5)_2$	Gefunden
C	78,69	78,58
H	4,92	5,14
N	7,65	7,41.

Auch Triamidobenzol (1,3,4) lässt sich gut benzoyliren. Das entstehende *Tribenzoyltriamidobenzol* krystallisirt aus Eisessig in sehr kleinen farblosen Nädelchen, welche schwerlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind und bei 260° schmelzen.

	Berechnet für $C_6H_3(NHCOC_6H_5)_3$	Gefunden
N	9,63	9,51.

Wir haben schliesslich auch noch einige Amidophenole un ersucht und gefunden, dass die Körper dieser Klasse sich sehr leicht mit Hilfe von Benzoylchlorid und Natronlauge vollständig ben-

* Bei einem Versuche, das Orthodiamin aus einer einprocentigen wässerigen Lösung mittels Phenanthrenchinon abzuscheiden, wurden circa 90 pC. Diamin in Form von Toluphenanthrazin gewonnen.

Digitized by Google

zoyliren lassen, indem sowohl die Hydroxyl- wie die Amidogruppen den Benzoylrest aufnehmen.

Dibenzoyl-o-Amidophenol. — Schwach gelb gefärbte Blättchen. Schwerlöslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. Schmelzpunkt 182° entsprechend den Angaben von KALCKHOFF.*

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}NHCOC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{cases}$	Gefunden
N	4,42	4,34.

Dibenzoyl-p-Amidophenol. — Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit LADENBURG** bei 231° gefunden. Die Analyse ergab einen Gehalt von 4,39 pC. Stickstoff.

Tetrabenzoyltriamidophenol (1, 2, 4, 6),

$$C_6H_2\begin{cases}OCOC_6H_5\\(NHCOC_6H_5)_3\end{cases}.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung müssen einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Zweckmässig löst man aus Pikrinsäure nach den Angaben von BAMBERGER*** dargestelltes Triamidophenolchlorhydrat in Wasser und sättigt mit Schwefelwasserstoff, wobei in der Regel noch kleine Mengen von Zinn, welche dem salzsauren Amidophenol anhafteten, ausgefällt werden. Die von dem Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wird, ohne den Schwefelwasserstoff zu verjagen, in der üblichen Weise mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt; man bekommt dann die Benzoylverbindung als weisse krystallinische Ausscheidung, während bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff stets mehr oder weniger gefärbte Producte in schlechter Ausbeute entstehen. Wahrscheinlich wird in diesem Falle während des Schüttelns der alkalischen Flüssigkeit ein Teil des äusserst empfindlichen Triamidophenols durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und so der Benzoylirung entzogen.

---

* Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1828.

** Daselbst 9, 1529.

*** Daselbst 16, 2400.

Digitized by Google

Tetrabenzoyltriamidophenol ist kaum löslich in Alkohol und Wasser, lässt sich aber aus heissem Eisessig umkrystallisiren und bildet dann sehr feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. Der Körper wird von starken Mineralsäuren, sowie Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht verändert. Er unterscheidet sich in letzterem Punkte wesentlich von dem Triacetyltriamidophenol BAMBERGER's,* welches sehr leicht oxydirbar ist. Mit conc. HNO_3 entsteht beim schwachen Erwärmen eine grüne Färbung; beim stärkeren Erhitzen wird eine gelbliche Verbindung, wahrscheinlich ein Nitrokörper gebildet.**

	Berechnet für $C_6H_2\langle OCOC_6H_5 (NHCOC_6H_5)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73,51	73,10	73,10
H	4,50	5,10	4,89
N	7,57	7,68	—

Die Bildung des Tetrabenzoyltriamidophenols beweist, dass auch complicirt zusammengesetzte Benzolderivate sich mit Benzoylchlorid und Natronlauge leicht und vollständig benzoyliren lassen.

Freiburg i. B. Juni 1889.

* Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2401.

** Die meisten der hier beschriebenen Benzoylderivate lassen sich leicht in Nitrokörper überführen.

Digitized by Google

15.

ÜBER DAS VORKOMMEN VON PYRIDEN IN MANCHEN AMYLALKOHOLEN.

Von Dr. ALEXANDER v. ASBÓTH,

PROFESSOR AN DER HANDELSAKADEMIE ZU PRESSBURG.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung von 24. Juni 1888 vom o. M. *Béla* v. *Lengyel*.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 345—348.

Ein neue Verbindung der Pikrinsäure.

Vor 6 Jahren, als ich die Theerfarbstoffe auf ihre Eigenschaften und hauptsächlich auf ihr Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel untersuchte, ist mir aufgefallen, dass nach dem Auflösen von Pikrinsäure in warmen Amylalkohol bei der Abkühlung schöne, gelbe, nadelförmige Krystalle ausgeschieden wurden. Da diese Krystalle von denen der Pikrinsäure abweichen, habe ich schliessen müssen, dass hier eine chemische Verbindung eingetreten ist. Behufs Untersuchung derselben benutzte ich den noch vorrätigen (ca. 1 kg.) Amylalkohol zur Darstellung von grösseren Mengen, ohne aber die zu einer organischen Verbrennung genügende Substanz-Menge erhalten zu können. Dann kaufte ich den in den Budapester Chemikalien-Handlungen vorrätigen Amylalkohol zusammen, indess mit sehr geringem Erfolge, indem ich im Ganzen kaum 1 gr. Substanz der neuen Verbindung gewinnen konnte. Wenn ich bei der Verbrennung die Substanz vom Verbrennungs-Schiffchen weg sublimirte, explodirten die Dämpfe an dem glühenden Teile der Röhre, und in der Chlorcalciumröhre condensirte sich eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit.

Da ich in ganz Budapest — auch in den Spiritusfabriken — keinen Amylalkohol mehr fand, aus welchem ich die fragliche

Digitized by Google

Verbindung darstellen konnte, und auch durch die organische Verbrennung keine positiven Resultate erzielte, so musste ich von weiterer Untersuchung absehen. Als ich jedoch im Jahre 1886 in meinem neu eingerichteten Laboratorium mit dem von TROMMSDORFF neu gekauften Amylalkohol wieder die Darstellung obengenannter Verbindung versuchte, ist mir dies zu meiner Freude gelungen. So habe ich ca. 2 gr. Substanz gewinnen können. Da die organische Verbrennung nicht zum Ziele führte, suchte ich die Substanz als solche aus ihrer Verbindung mit Pikrinsäure zu isoliren. Die Lösung wurde mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, wodurch sie dunkler wurde und einen unangenehmen Geruch zeigte. Nach dieser Erfahrung löste ich grössere Mengen in Wasser und destillirte mit Kalilauge ab. Das Destillat reagirte alkalisch, und habe ich nach längerer Untersuchung Pyridin nachweisen können. Nachdem ich so gefunden hatte, dass Pyridin in einigen Amylalkoholen vorkommt, versetzte ich reines Pyridin mit Amylalkohol, welcher sonst mit Pikrinsäure keine Verbindung eingeht, und versuchte mit Pikrinsäure die besprochene Verbindung darzustellen, was nun auch gelang. Demzufolge ist erwiesen, *dass manche Amylalkohole als Bestandteil Pyridin enthalten.* Dass dieser Bestandteil nicht etwa durch Denaturiren hineingekommen ist, zeigt der Umstand, dass es mir schon vor 6 Jahren, als von Pyridin als Denaturirungsmittel noch keine Rede war, gelang, *Pyridinpikrat* aus Amylalkohol darzustellen.

Es lag mir daran, zu ermitteln, welche Amylalkohole Pyridin enthalten. Zu diesem Zwecke habe ich von den bekanntesten ungarischen Spiritus-Raffinerien Fuselöl bezogen und jedes mit Pikrinsäure auf die bekannte Reaction geprüft. Aber auf diesem Weg konnte ich kein Pyridin nachweisen, trotzdem diese Fuselöle aus *Rüben-*, *Kartoffel-* und *Maisspiritus* dargestellt waren.*

Im Jahre 1887 bezog ich von TROMMSDORFF *Kartoffel-Fuselöl*, in welchem ich wieder Pyridin vorfand, während in dem im nächsten Jahre bestellten Fuselöl kein Pyridin enthalten war.

* Ich bemerke, dass bei uns die meisten Raffinerien und Spiritus-Fabriken den Spiritus nach dem Bohm-Fredersdorf'schen oder nach dem Ilges'schen Verfahren mit Dampf destilliren.

Digitized by Google

Nach Vorstehendem steht das Vorhandensein des Pyridins in manchen Amylalkoholen, bezw. in Spiritus, wahrscheinlich mit der Art der Destillation im Zusammenhang. Denn, wie ich schon erwähnte, sind in Ungarn meistens die auf Dampfdestillation eingerichteten Spiritusfabriken verbreitet, während in Deutschland die Dorn'schen und Pistorius'schen *Destillations-Apparate* häufiger vorkommen. *Weil nun bei letzteren der Kessel dicht mit den Flammen in Berührung kommt, setzen sich wahrscheinlich die in der Maische befindlichen unlöslichen Teile fest und verkohlen, wobei sich durch trockene Destillation Pyridin bildet.* Hierauf deutet auch der Umstand, dass in neuerer Zeit auch in Deutschland sich die mit Dampf destillirenden Spiritus-Fabriken mehr verbreiten, welcher Tatsache es vermutlich zuzuschreiben ist, dass ich in dem im vorigen Jahre bezogenen Amylalkohol kein Pyridin fand.

Die Eigenschaften des Pyridinpikrats.

Das Pikrat wurde nach dem folgenden Verfahren dargestellt: In einer Porzellanschale gab ich zur Pikrinsäure so viel Amylalkohol, dass derselbe die Krystalle ca. 1 cm. hoch bedeckte, dann habe ich erwärmt, bis das Ganze sich auflöste, darauf filtrirt und endlich abkühlen lassen. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen gelben nadelförmigen Krystalle wurden gesammelt, zwischen Filtrirpapier gepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei langsamer Krystallisation bilden sich 4—5 cm. lange Nadeln, welche ich wiederum zwischen Filtrirpapier getrocknet habe.

Das Pyridinpikrat bildet schöne, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, welche in kaltem Wasser oder Alkohol schwer löslich sind, in siedender Flüssigkeit aber sich in beträchtlichen Mengen lösen. Dieselben schmelzen bei 749·6 mm. Barometerstand bei 144·5° C. Die Verbindung ist nicht beständig, die stärkeren Säuren, Basen, Carbonate, auch Baryumcabonat wirken auf dieselbe zersetzend; Pyridin wird frei. Beim Erwärmen zersetzt sie sich teilweise, und ein Teil sublimirt; bei starkem Erhitzen explodirt sie.

Zur Ermittelung der Formel des Pyridinpikrats habe ich von der, zwischen Filtrirpapier getrockneten, Substanz 1·149 gr. in

Digitized by Google

einer Kochflasche mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt und das frei gemachte Pyridin mittels Dampf in Normal-Salzsäure destillirt. Die überschüssige Säure wurde, bei Benützung von *Congorot*, mit Normal-Natron zurücktitrirt.

20·025 ccm. Normal-Salzsäure gebrauchten zum Zurücktitriren 16·2 ccm. Normal-Natron.

$$= 26{\cdot}24 \text{ Proc. Pyridin.}$$

Zu einer anderen Bestimmung wurde 1·5145 gr. Substanz abgewogen. 21·5 ccm. Normal-Salzsäure gebrauchten 16·7 ccm. Normal-Natron

$$= 26{\cdot}80 \text{ Proc. Pyridin.}^*$$

Das Mittel der zwei Resultate ist also = 26·52 Proc.

Der theoretische Wert des Pyridins in nachstehender Formel ist 27·05 Proc.

$$C_6H_2\begin{matrix}-OH\,.\,C_5H_5N\\-NO_2\\-NO_2\\-NO_2\end{matrix}$$

* Die Titration habe ich nicht völlig genau ausführen können, weil der Uebergang beim Congorot von Blau in Zwiebelrot nicht rasch genug ist.

Digitized by Google

16.

DIE VERFÄLSCHUNG DES SCHWEINEFETTES MIT BAUMWOLLSAMENÖL UND DESSEN ERKENNEN.

(Methode von J. MUTER und L. DE KONINGH.)

Von Dr. ALEXANDER v. ASBÓTH,

PROFESSOR AN DER HANDELSAKADEMIE ZU PRESSBURG.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom c. M. *Béla* v. *Lengyel*.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 349—353.

Nachdem die Baumwoll-Industrie in letzterer Zeit riesig im Aufschwung begriffen ist, so fällt dadurch der Baumwollsame den Fabrikanten zur Last, weshalb man auch für die Verwertung desselben gesorgt hat. Der Baumwollsame enthält 24—26 Proc. Fett, welches im rohen Zustande eine butterartige Masse ist, im raffinirten Zustande aber dem Oliven- oder Saisamöle gleicht. Nachdem dieses Oel keinen besonderen Geschmack, Geruch oder Farbe hat, scheint es zur Fälschung der zum Genusszwecke und der im Gewerbe gebrauchten Oele, beziehungsweise Fette, sehr geeignet.

Solchartige Fälschungen, besonders solche des Schweinefettes, kommen in grosser Menge aus Amerika in den Verkehr der westlichen Staaten (England, Frankreich). Es war daher notwendig eine solche Methode auszuarbeiten, mit Hilfe welcher man derartige Fälschungen erkennen kann. Eine solche Methode arbeiteten J. MUTER und L. DE KONINGH aus. Ihre Methode begründeten sie darauf, dass die Ölsäure des Schweinefettes weniger Jod zu absorbiren im Stande ist, als diejenige des Baumwollsamenöls. Anbetracht dieser Eigenschaft arbeiteten sie die Methode folgendermaassen aus:

3 gr. Substanz mit 50 cc. Alkohol vermischt, verseifen wir mit einem Stücke Kalium-Hydroxyd. Zur Lösung geben wir 1—2 Tropfen Phenolphtalein, versäuern sie schwach mit Essigsäure,

Digitized by Google

dann geben wir so viel alkoholischen Kali dazu, bis die Mischung gerade rot zu sein scheint. Wenn die Flüssigkeit eine dunkle Farbe hat, so dass man den Farbenübergang nicht deutlich genug ausnehmen kann, ist es noch nötig Phenolphtalein-Papier zu verwenden. Nun geben wir in ein cca. 500 cc. fassendes Becherglas 200 cc. Wasser und 30 cc. 10 procentige Bleizucker-Lösung, lassen es sieden und schütten die neutralisirte Seifen-Lösung unter fortwährendem Rühren hinein.

Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt ist, ziehen wir die reine Lösung vom Niederschlage ab, und waschen den Niederschlag mit heissem Wasser vollständig aus. Die Blei-Seife geben wir dann in ein Fläschchen, welches mit einem gutschliessenden Glasstöpsel versehen ist, mengen 80 cc. zweimal destillirten Aether dazu und waschen desgleichen den Rest des Niederschlages aus dem Becherglas mit so viel Aether hinein, dass das Volumen der Flüssigkeit ungefähr 120 cc. beträgt.

Wenn man das Fläschchen mit dem Stöpsel versehen hat, lässt man es 12 Stunden stehen, vergesse aber nicht es mehrmals zu schütteln. 12 Stunden sind genug, um das ölsaure Blei aufzulösen. Jetzt schüttet man die Flüssigkeit in eine Oelbürette* und wasche sie mit Aether solange aus, bis das Filtrat kein Blei mehr enthält, zu welchem Zweck etwa 120 cc. notwendig sind. Der Trichter ist während dem Filtriren mit einer Glasplatte zuzudecken. Nach dem Filtriren nehmen wir den Trichter heraus und verdünnen die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) auf 250 cc. und schütteln den Apparat, welcher mit einem Stöpsel versehen ist, so lange, bis die Seife zersetzt ist, was man an der vollständigen Ausklärung der ätherischen Lösung erkennen kann. Nun lassen wir die Flüssigkeit stehen bis sich die zwei Schichten vollkom-

* Die Oelbürette unterscheidet sich von der gewöhnlichen Bürette dadurch, dass sie am oberen Ende eine Kugel hat, welche mit einem sehr gut passenden Glasstöpsel versehen ist. Die Röhre ist von der Kugel abwärts in cc. eingeteilt, die oberste Teilung ist 250 cc. die unterste 0 cc. Das untere Ende der Bürette von der Teilung bis zum Quetschhahn fasst ungefähr 40 cc., zwischen 0 und 50 cc. ist an der Seite ein Glashahn eingeschmolzen und so dient die Bürette zugleich als Messapparat und als Scheide-Trichter.

Digitized by Google

men getrennt haben und lassen dann die untere wässerige Schichte, durch Oeffnen des Quetschhahnes, ab. Nach diesem schütten wir nochmals Wasser dazu bis zum Zeichen, schütteln es zusammen und wiederholen dies so lange, bis die wässerige Flüssigkeit nicht mehr sauer ist. Wenn wir dies erreicht haben, so schütten wir so viel Wasser in die Bürette, bis der untere Meniscus des Aethers 0 erreicht, bringen die ätherische Lösung mit reinem Aether auf beliebiges Volumen z. B. 200 cc., schütteln es noch einmal zusammen und lassen es endlich stehen. Von der Aether-Lösung lassen wir 50 cc. in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche durch den Seitenhahn laufen, verdunsten den grössten Teil des Aethers — unterdessen man acht geben muss, dass die freie Fettsäure mit der Luft nicht in Berührung kommt — mischen 50 cc. Alkohol dazu, und titriren es bei Anwendung von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ norm. Natron. 1 cc. $^1/_{10}$ n. Natron = 0·0282 gr. Oelsäure.

Zur Bestimmung der Jodzahl geben wir so viel von der ätherischen Lösung in eine 350 cc. fassende Kochflasche, dass sie ungefähr 0·5 gr. Fettsäure enthält. Die Kochflasche verschliessen wir mit einem zweimal durchbohrten Stöpsel — in dessen einer Oeffnung eine bis nahe zum Boden reichende rechtwinklige, in der anderen Oeffnung aber eine zweite gleichfalls rechtwinklige Glasröhre ist, die aber nur bis zum unteren Teile des Stöpsels reicht — stellen sie in lauwarmes Wasserbad (50°) und leiten so lange einen starken Kohlensäurestrom* hindurch, bis der sämmtliche Aether verdunstet ist. Zum übriggebliebenen Teil geben wir 50 cc. HÜBL'sche** Flüssigkeit dazu und lassen ihn 12 Stunden im Dunkeln stehen. Dann mischen wir 35 cc. 10-procentige Jodkalium-Lösung dazu, verdünnen sie mit Wasser auf 250 cc., vermischen sie mit 15 cc. Chloroform, und titriren sie mit $^1/_{10}$ norm. Natronthiosulfat-Lösung. Der Titer des Natronthiosulfat wird immer mit einer Kalium-

---

* Die Kohlensäure erzeugen wir aus Marmor und Salzsäure, und leiten dieselbe vor dem Gebrauch durch eine Natrium-bicarbonat-Lösung hindurch.

** Die Bereitung der HÜBL'schen Flüssigkeit: 25 gr. Jod und 30 gr. $HgCl_2$ werden separat in 0·5 l. Alkohol (95 Proc.) aufgelöst und dann zusammen gemischt. Ist nach 12 Stunden brauchbar. Muss im Dunkeln gehalten werden.

Digitized by Google

bichromatlösung bestimmt (1 l. enthält 3·874 gr. $K_2Cr_2O_7$; und von diesen 10 cc. entspricht 0·1 gr. Jod.

Mit diesem Versuche zugleich, titriren wir auf gleichem Wege 50 cc. HÜBL'sche Lösung. Von den cc.-n des zum Letzteren gebrauchten Natronthiosulfat ziehen wir das vorige ab und rechnen die Differenz auf das von der Fettsäure gebundene Jod über: von welchen wir die Jodzahl bekommen, wenn wir die Quantität des Jod auf 100 gr. Fettsäure überrechnen.

Zu meinen Versuchen nahm ich ganz reines Schweinefett, sowie auch reines Baumwollsamenöl. Ich bestimmte einzeln die Jodzahl sowohl des Schweinefettes, beziehungsweise diejenige seiner Oelsäure als auch diejenige der Oelsäure des Baumwollsamenöls, dann mischte ich vom Fette und Oel eine gewisse Quantität zusammen und bestimmte auch die Jodzahl dieser Mischung. Die von mir vorgenommenen Analysen sind folgende:

1. *Reines Schweinefett.*

Substanz 3·065 g, nach der vorgeschriebenen Methode brachte ich die ätherische Lösung auf 200 cc. Von dieser wurden auf bekannte Art 50 cc. mit $^1/_{10}$ norm. Natron titrirt. Dazu braucht man 14·63 cc. = 0·41313 gr. beziehungsweise 53·91 Proc. Oelsäure.

Andere 50 cc. wurden auf obige Weise mit 50 cc. HÜBL'scher Lösung vermischt und nach längerem Stehen titrirt.

50 cc. HÜBL erforderte 89·2 cc. Natronthiosulfat
das mit Fettsäure gemischte HÜBL « 55·0 « «
10 cc. Kaliumbichromat « 8·8 « «

1 cc. Natronthiosulfat entspricht daher 0·011362 g. Jod, aus welchen folgt, dass 0·41313 gr. Oelsäure 0·38858 gr. Jod abgebunden hat,

entspricht 94·0 Jodzahl.

b) Substanz 3·061 gr. Ausgeführt wie oben. 50 cc. Aether-Lösung verlangt 14·85 cc. $^{\text{norm.}}_{10}$ Natron,

entspricht 0.41877 gr. respective 54·72 Proc. Oelsäure.

Digitized by Google

50 cc. HÜBL erforderte 86·2 cc. Natronthiosulfat
das mit Fettsäure gemischte HÜBL « 51·8 « «
10 cc. Kaliumbichromat « 8·8 « «

1 cc. Natronthiosulfat entspricht 0·011362 gr. Jod, 0·41877 gr. Oelsäure bindet 0·3908528 g. Jod

entspricht 93·33 Jodzahl.

Im Durchschnitt ist der Oelsäure-Gehalt des Schweinefettes 54·31 Proc. seine Jodzahl aber 93·66.

2. *Reines Baumwollsamenöl.*

Substanz 3·0935 gr. 50 cc. Aether-Lösung verlangte 17·08 cc. $\frac{\text{norm.}}{10}$ Natron,

entspricht 0·50619 gr. respective 65·50 Proc. Oelsäure.

50 cc. HÜBL erforderte 80·0 cc. Natronthiosulfat
das mit Fettsäure gemischte HÜBL « 19·8 « «
10 cc. Kaliumbichromat « 8·7 « «

1 cc. Natronthiosulfat = 0·0114942 gr. Jod,

entspricht 136·69 Jodzahl.

3. *Mischung des Schweinefettes und Baumwollsamenöls.*

a) *87·2 Proc. Schweinefett 12·8 Proc. Baumwollsamenöl.* — Substanz 3·144 gr. 50 cc. Aether-Lösung verlangte 15·9 cc. $\frac{\text{norm.}}{10}$ Natron,

entspricht 0·44838 gr. respective 57·04 Proc. Ölsäure,

50 cc. HÜBL erforderte 76·1 cc. Natronthiosulfat
das mit Fettsäure gemischte HÜBL « 38·5 « «
10 cc. Kaliumbichromat « 8·7 « «

1 cc. Natronthiosulfat = 0·0114942 gr. Jod,

entspricht 96·39 Jodzahl.

b) *66·12 Proc. Schweineschmalz und 33·82 Proc. Baumwollsamenöl.* Substanz 2·977 gr. — 50 cc. ätherische Lösung erforderte, 14·8 cc. $\frac{\text{norm.}}{10}$ Natron,

entspricht 0·41736 gr. Ölsäure.

Digitized by Google

50 cc. HÜBL erforderte 79·8 cc. Natronthiosulfat
das mit Fettsäure gemischte HÜBL « 39·3 « « «
10 cc. Kaliumbichromat « 9·4 « «

1 cc. Natronthiosulfat = 0·0106383 gr. Jod,
entspricht 104·19 Jodzahl.

Ich untersuchte ferner noch die folgenden Mischungen:

c) *49·9 Proc. Baumwollsamenöl und 50·1 Proc. Schweinefett.*

Fettsäuregehalt = 61·66 Proc.
Jodzahl = 115·08.

d) *25·14 Proc. Baumwollsamenöl und 74·86 Proc. Schweinefett.*

Fettsäuregehalt = 58·24 Proc.
Jodzahl = 102·87 Proc.

Wie die Resultate der Versuche beweisen, ist zwischen der Oelsäure des Schweinefettes und des Baumwollsamenöls ein wesentlicher Unterschied, die Säure des letzteren ist mehr Jod zu absorbiren im Stande als diejenige des Schweinefettes. Wenn daher die Jodzahl des zu untersuchenden Fettes mehr als 94 ist, kann man mit Bestimmtheit behaupten, dass dasselbe gefälscht ist.

Die Analyse ist genug bequem und leicht, so zwar, dass ein erfahrener Analytiker schon mit dem zweiten Versuche bestimmtes Resultat erreichen kann. Mich hielt einzig nur das Sammeln der Bleiseife auf, und diese in das Fläschchen zu bringen. Die Bleiseife ist nicht spröde, sie ist im Gegenteil ein wenig dehnbar: sie setzt sich an die Wände des Becherglases und kann hievon nur durch Abkratzen entfernt werden, weshalb ein kleiner Verlust unausweichbar ist; deshalb ist der Oelsäuregehalt des Fettes wahrscheinlich grösser als ihn die Analyse bewiesen hat. Aber es ist auch ganz nebensächlich, wenn es sich um qualitative Bestimmung handelt, ob ich die Ölsäure vollständig herausbekommen habe oder nicht, nur muss ich den Oelsäuregehalt der ätherischen Lösung kennen.

Die Verfasser versuchten von den analytischen Daten durch Rechnen die Quantität des Baumwollsamenöls zu bestimmen. Die Rechnung ist folgende:

Digitized by Google

Die Jodzahl der Oelsäure des Schweinefettes ist 94, und die des Baumwollsamenöls 136, so ist es ganz natürlich, dass die Fettsäure jenes Musters, dessen Jodzahl 115 ist, 50 Proc. Baumwollsamenölsäure enthält.

Wenn man vorher durch die Titrirung 60 Proc. totale Oelsäure gefunden hat, so folgt daraus, dass deren Hälfte, d. h. 30 Proc. Baumwollsamenölsäure ist.

Ich habe gefunden, dass das Baumwollsamenöl $\pm$ 70 Proc. Oelsäure enthält.

Aus diesem folgt, dass

$$70 : 100 = 30 : x$$

$$x = 43 \text{ Proc.}$$

Es enthält daher das gefälschte Muster 43 Proc. Baumwollsamenöl.

Ich habe dieses Rechnen auch bei meinen Analysen angewendet.

Bei 50 Proc. Oelgehalt habe ich 48·66 Proc., bei 25 Proc. Oelgehalt 20·53 Proc. und bei 12·8 Proc. Oelgehalt 5 Proc. gefunden.

Da die Jodzahl nicht proportional mit dem Oelgehalte wächst, so kann auch die quantitative Bestimmung nur annähernd sein, und auch dann nur, wenn die Verfälschung zu gross ist.

Digitized by Google

17.

CHEMISCHE ANALYSE

DER SCHWEFELHÄLTIGEN MINERALWÄSSER VON KÉRŐ UND DES WASSERS DES GROSSEN SALZTEICHES BEI KOLOZS.

Von Dr. WILHELM HANKÓ,

PROFESSOR AN DER STAATSOBERREALSCHULE IM II. BEZIRK ZU BUDAPEST.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom c. M. *Béla* v. *Lengyel*.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII. pp. 354—358.

I. Die schwefelhältigen Mineralwässer von Kérő.

Das Kérőer Bad liegt im Szolnok-Dobokaer Komitat, im Hotter der Gemeinde Kérő, unmittelbar an der Landstrasse von Klausenburg nach Szamos-Ujvár. Von letzterem Orte aus führt eine schattige Allee ins Bad, wohin man auf diesem Wege zu Fuss binnen zehn Minuten gelangen kann. Auch Stellwagen vermitteln stündlich den Verkehr zwischen Szamos-Ujvár und Kérő.

Hinter dem Badeorte, gegen Westen und Norden erhebt sich ein kühn geformter Bergrücken, dessen schattige Bäume, Haselstaudenhaine und rosenbedeckte Lichtungen die Umgebung des Badeortes inmitten der übrigens eintönigen Gegend als eine Oase erscheinen lassen.

Am Fusse dieses Berges entspringen nahe zu einander die zwei Schwefelquellen, deren Heilkraft den Bewohnern der Umgegend längst bekannt ist. Ein Dach beschützt dieselben gegen atmosphärische Niederschläge.

Digitized by Google

Die beiden Quellen liefern das Wasser der warmen Bäder und bilden den Mittelpunkt der hübschen Badeansiedlung. In Kérő wird das Hauptgewicht auf die Badekurart gelegt; hiezu dienen beinahe ausschliesslich die beiden Quellen.

Die Badeansiedlung besteht aus einigen einfachen, aber von einem wohlgepflegten Park umgebenen Steingebäuden, in welchen sich die Wohnzimmer, das Gasthaus und die bequem eingerichteten Badelocalitäten befinden (12 Zimmer, 22 Wannen). Wenn die Badegäste wegen Ueberfüllung hier keine Unterkunft finden, können sie in der Stadt gute und einfache Wohnungen bekommen.

Die geologische Beschaffenheit der Umgebung des Badeortes ist sehr einfach und besteht, abgesehen von den Alluvialbildungen, aus den sedimentären Gesteinen der jüngeren Tertiärperiode. Thon, Mergel, Kalksand und Trachyt-Tuffschichten wechseln mit einander überall ab. Die Gesammtheit der Schichten zeigt in unmittelbarer Nähe des Bades eine ostwestliche Werfung, durch welche die Schichten nach Süd-Ost-Süd abgelenkt wurden und wodurch die Situations-Verhältnisse der zwei Badequellen erklärt werden. Die Werfung und Ablenkung der Schichten ist übrigens auch vom landschaftlichen Standpunkte aus vorteilhaft, da hiedurch gegen Westen und Norden eine das Bad einrahmende kühne Configuration entstand.

Eigentümer und ständiger Badearzt ist Dr. Josef Zakariás, Arbeitshaus-Oberarzt. Die Quellen heissen Bánffy- und Czakó-Quelle, erstere zu Ehren des verdienstvollen Obergespans der Komitate Szolnok-Doboka und Besztercze-Naszód, Baron Desider Bánffy.

Die Quellen liegen so nahe bei einander, die äusserlichen Eigenschaften des Wassers sind derart übereinstimmend, dass ich Anfangs eine ganz gleiche Zusammensetzung vermutete. Aber schon die qualitative Analyse erwies einen, wenn auch nicht sehr wesentlichen Unterschied.

Das Wasser der Quellen ist krystallrein mit starkem Schwefel-Hydrogen-Geruch und schmeckt nicht unangenehm, schwach salzig. Temperatur: 10 Gr. R.

Digitized by Google

I.

Chemische Zusammensetzung der Bánffy-Quelle.

(Die elementaren Bestandteile in Salze umgewandelt.)

	In 1000 G. T. Wasser
Chlorlithium ... $LiCl$ ...	0·0030
Chlorkalium ... KCl ...	0·0290
Chlornatrium ... $NaCl$ ...	1·7681
Natriumsulfat ... Na_2SO_4 ...	0·0998
Natriumcarbonat ... Na_2CO_3 ...	0·3923
Eisencarbonat ... $FeCO_3$ ...	0·0032
Mangancarbonat ... $MnCO_3$ ...	0·0097
Calciumcarbonat ... $CaCO_3$ ...	0·0367
Magnesiumcarbonat ... $MgCO_3$ ...	0·0119
Kieselsäure ... SiO_2 ...	0·0439
Summe der nichtflüchtigen Bestandteile	2·3976
Freie und halbgebundene Kohlensäure	0·4043
Schwefelwasserstoff ...	0·0238
Spezifisches Gewicht des Wassers ...	1·002784.

II.

Chemische Zusammensetzung der Czakó-Quelle.

(Die elementaren Bestandteile in Salze umgewandelt.)

	In 1000 G. T. Wasser
Chlorlithium ... $LiCl$ ...	0·0012
Chlorkalium ... KCl ...	0·0294
Chlornatrium ... $NaCl$ ...	1·1106
Natriumsulfat ... Na_2SO_4 ...	0·1065
Natriumcarbonat ... Na_2CO_3 ...	0·7640
Eisencarbonat ... $FeCO_3$ ...	0·0101
Mangancarbonat ... $MnCO_3$ ...	0·0116
Calciumcarbonat ... $CaCO_3$ ...	0·0511
Magnesiumcarbonat ... $MgCO_3$ ...	0·0078
Kieselsäure ... SiO_2 ...	0·0203
Summe der nichtflüchtigen Bestandteile	2·1126
Freie und halbgebundene Kohlensäure ...	0·1931
Schwefelwasserstoff ...	0·0012
Spezifisches Gewicht des Wassers ...	1.002243.

Digitized by Google

Wie aus dem Resultat der Analysen ersichtlich, gehören die zwei Quellen in die Reihe der kalten salzigen Schwefelwässer. Wesentliche Bestandteile sind, abgesehen von Schwefelwasserstoff und Kochsalz: Glaubersalz, Natriumcarbonat und Eisencarbonat. Ein Unterschied der Zusammensetzung zeigt sich darin, dass die Bánffy-Quelle mehr Schwefelwasserstoff, freie Kohlensäure, Kochsalz und weniger Glaubersalz, Natriumcarbonat und Eisencarbonat enthält als die Czakó-Quelle.

Die Kérőer Mineralwässer ähneln in der Zusammensetzung besonders denen des englischen berühmten Bades «Harrowgate» und des schweizerischen «Lostorf».

II. Das Wasser des grosses Salzteiches (Dörgő) bei Kolozs.

Der Marktflecken Kolozs liegt im Komitat Kolozs 30 Minuten weit von der Bahnstation Kolozs-Kara.

In einigen Lehrbüchern der Geographie heisst es: Kolozs, Salzbergwerke und Salzbad. Die Bergwerke sind seit Jahrzehnten vernachlässigt, ebenso stand es mit dem grossen, vom Volke Dörgő benannten Salzteiche am Ende der Stadt, welcher zum Baden bequem hergerichtet war, als noch Salz gewonnen wurde.

Dem Bürgermeister Ladislaus Zabulik gebührt das Verdienst, das Bad nicht nur wieder hergestellt, sondern auch gefördert und bedeutend erweitert zu haben.

Er liess in den Salzfelsen, welche das Becken des Teiches bilden, Nischen aushauen und stellte auf sehr zweckmässige Art für Herren und Damen abgesonderte, mit hübschen Ankleidecabinetten versehene Spiegelbäder her. Er liess für Schwimmer ein 300 □-Klafter grosses Bassin herrichten, ferner die Umgebung des Bades parkiren, für fremde Gäste ein Hôtel erbauen und dem Teiche einen permanenten Abfluss sichern.

Der Teich gehört dem Aerar und wurde im Jahre 1885 auf eine Dauer von 18 Jahren für den jährlichen Pachtschilling von einem Gulden verpachtet.

Das Wasser ist rein, geruchlos, von stark salzigem Geschmack.

Digitized by Google

Die Temperatur fand ich am 10. August 1888, als die Tagestemperatur 25° C. betrug, 18·5° C.

Chemische Zusammensetzung der Kolozser Dörgő-Wassers.

(Die elementaren Bestandteile in Salze umgewandelt.)

	In 1000 G. T. Wasser
Chlornatrium ... $NaCl$ ...	219·5377
Chlormagnesium ... $MgCl_2$ ...	1·0014
Chlorcalcium ... $CaCl_2$ ...	2·4938
Chlorkalium ... KCl ...	0·3199
Chlorlithium ... $LiCl$ ...	0·0698
Calciumsulfat ... $CaSO_4$ ...	3·2957
Natriumsulfat ... Na_2SO_4 ...	0·0772
Eisencarbonat ... $FeCO_3$ ...	0·0263
Mangancarbonat ... $MnCO_3$ ...	0·0309
Kieselsäure ... SiO_2 ...	0·0173
Jod und Brom ...	Spuren
Summe der nichtflüchtigen Bestandteile	226·8700
Freie und halbgebundene Kohlensäure	0·0998
Spezifisches Gewicht des Wassers ...	1·174922

Wie aus dem Resultate der Analyse ersichtlich, gehört das Wasser des Kolozser Dörgő zu den stärksten kalten Salzwässern und enthält als wesentliche Bestandteile, abgesehen vom Kochsalz: Calciumsulfat, Calcium-, Magnesium und Lithiumchlorid und Eisencarbonat. Es gehört, in Folge seiner Zusammensetzung zu den concentrirtesten Salzwässern Europas und nimmt als solches neben denen von Hall und Reichenhall einen sehr vornehmen Platz ein.

Digitized by Google

18.

BEITRAG ZUR DEMONSTRATION DER HERTZ-SCHEN VERSUCHE.

Von GÉZA BARTONIEK,

PROFESSOR AM LEHRERINNEN-SEMINAR IM VI. BEZIRKE ZU BUDAPEST.

Aus »Természettudományi Közlöny« (Naturwissenschaftliche Mitteilungen, Organ der k. u. Naturw. Gesellschaft), Band XXI, pp. 368—370, 1889.

Es fiel mir die Aufgabe zu, über HERTZ' neue Experimente in der am 22. Mai 1889 abgehaltenen Fach-Sitzung der k. ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu referiren. Während der Vorbereitung der Versuche, angeregt durch DRAGOUMIS' Vorgehen, den Funkenstrom des HERTZ'schen Resonators mittels GEISSLER'scher Röhren auf grössere Entfernungen sichtbar zu machen, verfiel ich auf den Gedanken, zu demselben Zwecke Glühlampen zu verwenden, deren Kohlenfaden im gewöhnlichen Gebrauche überglüht, eine Unterbrechung erlitten hat. Zuerst geriet mir ein kleines, zur Beleuchtung des Fadenkreuzes oder der Kreisteilungen oft gebrauchtes Lämpchen in die Hände; in die Funkenstrecke des HERTZ'schen Resonators eingeschaltet, begann das Lämpchen allsogleich zu leuchten, indem der leere innere Raum sich mit schönem grünlichen Licht erfüllte. Das Leuchten verlor kaum an Intensität, wenn man blos den einen Leitungsdraht mit blos *einer* Kugel des Resonators berührte, während der andere Zuleitungsdraht frei blieb. Hierauf habe ich beiläufig 20, für den gewöhnlichen Gebrauch untauglich gewordene Lampen jeder Grösse versucht: das Leuchten stellte sich in jedem Falle ein. An der unterbrochenen Stelle des Kohlenfadens zeigte sich immer ein grün glänzender Punkt, von einer mehr oder weniger entwickelten Aureole umgeben. Beim Berühren der Glaswand strömte das grüne Licht gegen die berührte Stelle, welche selbst ziemlich stark grün zu phosphoresciren begann. Wurde die Ableitung wie immer be-

Digitized by Google

werkstelligt, so füllte sich der ganze innere Raum mit dem grünlichen Lichte und die Phosphorescenz breitete sich über die ganze abgeleitete Fläche aus. Diese Beobachtung veranlasste mich, den Versuch mit Glühlampen zu machen, deren Kohlenfaden noch unversehrt war. Diese zeigten die Erscheinung beinahe noch besser, da das Ausströmen des strahlenden Lichtes an dem ganzen Faden stattfand.

Dieses Leuchten der Glühlampen zeigt sich nicht blos an der eigentlichen Funkenstrecke, sondern entlang des ganzen Resonators, nur wird die Intensität geringer, je mehr man sich der Mitte des Resonators nähert; an dieser, der Funkenstrecke diametral entgegenliegenden Stelle unterbleibt das Leuchten gänzlich.

Es gelang mir die Lampen noch in einer Entfernung von 6 m. vom Erreger zum Leuchten zu bringen, obwohl das Anhängen der Lampe den Resonator «verstimmte». Es gelang mir nicht zu constatiren, welche Gattung die besten Resultate liefert. Nur davon konnte ich mich überzeugen, dass die meist gebrauchten Lampen sich am besten bewährt haben. Hingegen ganz neue in gewöhnlichem Gebrauche noch nicht gewesene Lampen nicht zum Leuchten zu bringen waren.

Die meisten Lampen leuchteten schon vor der unmittelbaren Berührung mit dem Resonator, oder wenn man den Resonator mit der Glaskugel berührte. Besonders lebhaft war das Leuchten, wenn man die Lampen den Metallplatten des Erregers näherte: manche begannen schon in einer Entfernung von 30—40 cm. zu leuchten. In diesem Falle zeigt sich die Erscheinung des «Schattens» besonders auffällig. Hält man einen leitenden Körper, z. B. die Hand vor die Lampe, so erlischt das grünliche Licht allsogleich. Auch die Drähte des Erregers verursachen das Leuchten, welches aber im «Schatten» des Fingers vollständig aufhört.

Bei sämmtlichen Lampen bemerkte ich, dass das erste Aufleuchten mit einiger Schwierigkeit angeht; ist aber einmal eine Lampe zum Leuchten gebracht, so beginnt das Leuchten in den nachfolgenden Versuchen ganz leicht. Ich fand eine Lampe, die schon in einer Entfernung von 60 cm. zu leuchten anfing. Der Gebrauch macht somit die Lampe empfindlicher. — Es sei noch der folgende merkwürdige Versuch erwähnt. Fasst der Experimen-

Digitized by Google

tirende die Glaskugel in die rechte Hand, und lässt man einen Gehilfen die Leitungsdrähte der Lampe in die linke Hand nehmen, während die freigebliebenen Hände bei gestreckten Armen an die Metallplatten des Erregers zeigen: so leuchtet die Lampe ebenso, wie in der Funkenstrecke des Resonators oder in der Nähe des Erregers. Der Versuch zeigt, dass die elektrischen Schwingungen auch in dem menschlichen Körper erregt werden können. Sehr leicht lässt sich eine ganze «Welle» in einem parallel dem Erreger ausgestreckten Metalldraht einem grossen Auditorium sichtbar machen, wie es DRAGOUMIS mit GEISSLER'schen Röhren that. — Die beschriebenen Versuche gelingen auch mit CROOKES'schen Röhren sehr gut; GEISSLER'sche Röhren sind auch brauchbar, doch weniger empfindlich.

Digitized by Google

19.

EIN BEITRAG ZUR BEHANDLUNG DER PUNKTBEWEGUNG.

Gelesen in der Sitzung der Akademie vom 18. März 1889.

Von Dr. KOLOMAN v. SZILY,

O. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU BUDAPEST.

Aus «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 140—150.

Die Untersuchungen über Krümmungs- und Windungsverhältnisse der Kurven, wenngleich dieselben ausschliesslich nur Raumverhältnisse behandeln, gehören gleichwohl nicht blos dem Gebiete der Geometrie, sondern auch demjenigen der Kinematik an. Ja noch mehr, die kinematische Behandlung gestaltet sich stets einfacher, symmetrischer und — sozusagen — auch immer sachlicher als die geometrische. Durch die Einführung des Zeitbegriffes wird die Auffassung nicht complizirter, vielmehr wesentlich vereinfacht; denn es ist dadurch eine unabhängige Variable angenommen, die es ermöglicht, die Coordinaten unabhängig von einander, als Funktionen dieser *einen besonderen* Variablen zu untersuchen. Daher kommt es, dass sich gegenwärtig auch die geometrische Behandlung der kinematischen eng anschmiegt, denn jener unabhängige Parameter, den die Geometrie, anonym in die Gleichungen einführt, ist eigentlich dasselbe, was die Kinematik Zeit nennt.

Nichtsdestoweniger halten die meisten Handbücher eine kinematische Behandlung der Krümmungs- und Windungsverhältnisse der Kurven für überflüssig und begnügen sich damit, die fertigen Resultate der Geometrie zu entlehnen, ohne sich in eine Discussion derselben einzulassen. Im Ganzen sind mir drei Verfasser aus der neueren Zeit bekannt, die diese Verhältnisse von rein kinematischen Gesichtspunkte untersuchen. Der

Digitized by Google

erste ist SAINT-VENANT, der im 30-sten Hefte des «Journal de l'École polytechnique» in seiner «Mémoire sur les courbes non planes» betitelten Abhandlung die Frage analytisch, mit Beziehung auf das gebräuchliche orthogonale Achsensystem behandelt. Der zweite, RÉSAL, Schüler und Nachfolger des ersteren, wie es scheint, abgeschreckt durch die complizirten Rechnungen SAINT-VENANTS, wählt in seinem «Cinématique pure et appliquée» betitelten Werke statt der analytischen Methode die synthetische. Der dritte endlich, SOMOFF, der ausgezeichnete russische Mathematiker, hat bei der Behandlung dieser Verhältnisse eine eigentümliche Operation, das geometrische Differenzial angewendet.

In der gegenwärtigen Abhandlung wünsche ich eine Methode zu unterbreiten, die rein analytischer Natur, keiner besonderen Operationen bedarf, und trotzdem von ausserordentlicher Einfachheit ist. Die Methode meiner Behandlung unterscheidet sich von der SAINT-VENANTS dadurch, dass bei mir die Coordinaten nicht auf ein *unbewegliches* orthogonales Achsensystem, sondern auf ein der Punktbewegung folgendes und mit dem Punkte *sich drehendes* (ebenfalls orthogonales) Achsensystem bezogen werden.

§. 1. Es sei P der Ort des Punktes zur Zeit t; seine auf ein unbewegliches, sonst aber beliebig gewähltes orthogonales Achsensystem XYZ bezogenen Coordinaten seien x, y, z; sein Vector mit Bezug auf den Anfangspunkt (Pol) O sei r und die Richtungscosinus der Vector-Geraden seien: a_1, b_1, c_1.

Bezeichnen wir noch für denselben Zeitpunkt t die Componenten der Geschwindigkeit, der Acceleration und der Acceleration zweiter Ordnung oder die nach der Variablen t gebildeten ersten, zweiten und dritten Differenzialquotienten der Coordinaten x, y, z der Reihe nach mit

$$\begin{array}{lll} x', & y', & z' \\ x'', & y'', & z'' \\ x''', & y''', & z''', \end{array}$$

die Geschwindigkeit selbst mit v, die Acceleration mit p, die Acceleration zweiter Ordnung mit q.

Denken wir uns durch die Richtung des Vectors und durch die Richtung der Geschwindigkeit eine Ebene (die sogenannte

Digitized by Google

Vectoren-Ebene) gelegt und in derselben durch den Punkt O auf den Vector eine Senkrechte OR_2 gezogen. Die Richtungscosinus von OR_2 bezeichnen wir mit a_2, b_2, c_2.

Denken wir uns ferner in dem Punkte O auf die Vectorenebene eine Senkrechte OR_3 errichtet, und bezeichnen ihre Richtungscosinus mit a_3, b_3, c_3.

Es bilden somit die von dem Punkte O ausgehenden Geraden R_1, R_2, R_3 ebenfalls ein orthogonales System. Wir wollen die positiven Seiten dieser Achsen so wählen, dass dieselben durch zweifache Drehung mit den positiven Seiten des Systems XYZ zusammenfallen, oder — wie man dies zu nennen pflegt — dass die Systeme $R_1R_2R_3$ und XYZ einander congruent seien.

Schreitet nun der Punkt P in seiner Bahn vorwärts, so wird sich das System $R_1R_2R_3$ — mit fortwährender Beibehaltung seines orthogonalen Charakters — mitdrehen und seine Lage nach der Richtung des jeweiligen Vectors und der jeweiligen Geschwindigkeit ändern. Mit der Zeit werden sich demnach auch die neun Richtungscosinus des Systems ändern und die Geschwindigkeit ihrer Aenderungen wird durch die Differentialquotienten

$$\frac{da_1}{dt}, \ldots, \frac{da_2}{dt}, \ldots, \frac{da_3}{dt} \ldots$$

ausgedrückt; es wird somit das System $R_1R_2R_3$ rücksichtlich des Systems XYZ ein sogenanntes sich drehendes Coordinaten-System bilden.

Ein gleiches, doch bezüglich seines Ortes und seiner Lage von diesem verschiedenes, sich drehendes System bilden die Tangente der Kurve PT, ihre Hauptnormale PN und ihre Binormale PB; auch dieses System wird seine Lage während der Bewegung des Punktes, der Richtung der jeweiligen Geschwindigkeit und Acceleration entsprechend, fortwährend ändern. Die durch die Richtungen der Geschwindigkeit und der Acceleration gelegte Ebene giebt nämlich die Krümmungsebene der Kurve für den Punkt P; die in dieser Ebene auf die Tangente gefällte Senkrechte PN giebt die Richtung der Hauptnormalen, und endlich die auf die Krümmungsebene TN errichtete Senkrechte PB die Richtung

Digitized by Google

der Binormalen. Wir bezeichnen für den Zeitpunkt t die auf das unbewegliche, orthogonale Coordinatensystem XYZ bezogenen Richtungscosinus der Tangente mit α_1, β_1, γ_1, die gleichzeitigen Richtungscosinus der Hauptnormalen und Binormalen mit α_2, β_2, γ_2 und α_3, β_3, γ_3. Mit der Zeit ändern sich auch diese neun Cosinus und die Geschwindigkeit ihrer Aenderung wird durch die Differentialquotienten von $\alpha_1 \ldots \gamma_3$ ausgedrückt. Gleich $R_1R_2R_3$ ist daher auch das Achsensystem TNB ein sich drehendes orthogonales. Die Rolle, welche dort der Vector spielt, übernimmt hier die Geschwindigkeit; was dort Geschwindigkeit war, ist hier Acceleration, was dort Acceleration war, ist hier Acceleration zweiter Ordnung. Hieraus folgt, dass alle jene Relationen, welche wir in Bezug auf das System $R_1R_2R_3$ finden, ohne Weiteres für das System TNB verwertet werden können, indem wir statt a, b, c entsprechend α, β, γ und statt x, y, z, v, x', y', z', v, x'', y'', z'', p entsprechend x', y', z', v, x'', y'', z'', p, x''', y''', z''', q setzen. Wir können diesen Zusammenhang ausdrücken, folgendermaassen: *das System TNB steht zu dem System $R_1R_2R_3$ in hodographischer Beziehung.*

Wie wir hieraus ersehen, ist das Coordinatensystem $R_1R_2R_3$ eine Verallgemeinerung des gewöhnlichen ebenen Polar-Coordinatensystems für den Raum. Ist die durch den Vector bestrichene Fläche eine Ebene, so ist die Richtung der Achse R_3 constant.

Beziehen wir die Bewegungs-Gleichungen des Punktes auf das sich drehende Achsensystem $R_1R_2R_3$ und zerlegen wir zu diesem Zwecke zuerst die Geschwindigkeit, hernach die Acceleration nach den Richtungen $R_1R_2R_3$ in ihre orthogonalen Componenten.

Bezeichnen wir ferner die auf diese Richtungen bezogenen Componenten der Geschwindigkeit der Reihe nach mit v_1, v_2, v_3 und bemerken dabei, dass v_3 constant gleich Null ist, da die Richtung der Achse R_3 zu der Richtung der Geschwindigkeit immer senkrecht steht.

Nach dem Satze der Projection ist daher

$$x' = v_1 \alpha_1 + v_2 \alpha_2$$

und ebenso für y' und z'.

Digitized by Google

Andererseits, wenn wir die Gleichung $x = ra_1$ nach t differenziren und die beiden Werte von x' einander gegenüber stellen, erhalten wir

$$x' = v_1 a_1 + v_2 a_2 = \frac{dr}{dt} a_1 + r \frac{da_1}{dt} \tag{1}$$

und ebenso entsprechend für y' und z'.

Wenn wir die drei Gleichungen (1) der Reihe nach mit a_1, b_1, c_1, multipliziren, und sie hernach addiren, finden wir, dass

$$v_1 = \frac{dr}{dt}, \tag{2}$$

woraus folgt, dass

$$\frac{da_1}{dt} = \frac{v_2}{r} a_2$$

und ebenso entsprechend für b_1 und c_1.

Das Verhältniss $\frac{v_2}{r}$ stellt eine Winkelgeschwindigkeit dar u. z. für die Drehung um die Achse R_3. Bezeichnen wir diese Winkelgeschwindigkeit mit ω_{12}; wir haben also

$$\omega_{12} = \frac{v_2}{r} \tag{3}$$

und somit

$$\frac{da_1}{dt} = \omega_{12} . a_2 \tag{4}$$

und ebenso entsprechend für b_1 und c_1.

Aus den Gleichungen (4) können wir für ω_{12} noch folgende Ausdrücke erhalten:

$$\omega_{12} = a_2 \frac{da_1}{dt} + b_2 \frac{db_1}{dt} + c_2 \frac{dc_1}{dt} = -\left(a_1 \frac{da_2}{dt} + b_1 \frac{db_2}{dt} + c_1 \frac{dc_2}{dt}\right) \tag{5}$$

und

$$\omega_{12}^2 = \left(\frac{da_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{db_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dc_1}{dt}\right)^2 \tag{6}$$

Aus dem orthogonalen Charakter des Achsensystems folgt ferner, dass

Digitized by Google

$$a_3 = b_1 c_2 - b_2 c_1 = \frac{1}{\omega_{12}} \left(b_1 \frac{dc_1}{dt} - c_1 \frac{db_1}{dt} \right) = \frac{1}{r^2 \omega_{12}} (yz' - zy')$$

und ebenso entsprechend für b_3 und c_3.

Hieraus erhalten wir

$$\omega_{12}^2 = \frac{1}{r^4} \left[(xy' - yx')^2 + (yz' - zy')^2 + (zx' - xz')^2 \right] \tag{7}$$

§. 3. Die Relationen (1—7) können ohne Weiteres auf das System TNB übertragen werden. Bezeichnen wir die Componenten, der Acceleration nach den Richtungen T und N beziehungsweise mit p_t und p_n und die der Drehung um die Binormale entsprechende Winkelgeschwindigkeit mit Ω_{12}; dann haben wir:

$$p_t = \frac{dv}{dt} \tag{2a}$$

$$\Omega_{12} = \frac{p_n}{v} \tag{3a}$$

$$\frac{da_1}{dt} = \Omega_{12} a_2 \tag{4a}$$

$$\Omega_{12}^2 = \left(\frac{da_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\beta_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\gamma_1}{dt} \right)^2 \tag{6a}$$

und

$$\Omega_{12}^2 = \frac{1}{v^4} \left[(x'y'' - y'x'')^2 + (y'z'' - z'y'')^2 + (z'x'' - x'z'')^2 \right] \tag{7a}$$

§. 4. Projiciren wir nun die Acceleration auf die Achsen R_1, R_2, R_3, und bezeichnen wir die hieher gehörigen Componenten der Reihe nach mit p_1, p_2, und p_3, so ist nach dem Satze der Projection

$$x'' = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 .$$

Wenn wir andererseits den unter (1) für x' gewonnenen Ausdruck nach t differenziren, so erhalten wir mit Berücksichtigung der Gleichungen (3) und (4):

$$p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 = \frac{dv_1}{dt} a_1 + \left[\frac{dv_2}{dt} + \frac{v_1 v_2}{r} \right] a_2 + v_2 \frac{da_2}{dt} \tag{8}$$

Digitized by Google

und entsprechend für y'' und z''. Wenn wir diese drei Gleichungen der Reihe nach mit a_3, b_3, c_3 multipliziren und hernach addiren, erhalten wir

$$\frac{p_3}{v_2} = a_3 \frac{da_2}{dt} + b_3 \frac{db_2}{dt} + c_3 \frac{dc_2}{dt}.$$

Wenn wir diesen Ausdruck mit (5) vergleichen, ist es augenscheinlich, dass wir es auch hier mit einer Winkelgeschwindigkeit zu tun haben, u. z. bezüglich der Drehung um die Achse R_1.

Bezeichnen wir diese Winkelgeschwindigkeit mit ω_{23}, so haben wir:

$$\omega_{23} = \frac{p_3}{v_2} = a_3 \frac{da_2}{dt} + b_3 \frac{db_2}{dt} + c_3 \frac{dc_2}{dt} \tag{9}$$

und da

$$p_3 = x'' a_3 + y'' b_3 + z'' c_3$$

ist, folgt noch aus (7):

$$\omega_{23} = r \cdot \frac{x''(yz' - zy') + y''(zx' - xz') + z''(xy' - yx')}{(xy' - yx')^2 + (yz' - zy')^2 + (zx' - xz')^2}. \tag{10}$$

Ebenso erhalten wir bezüglich des Systems TNB für die Winkelgeschwindigkeit um die Tangente:

$$\Omega_{23} = \frac{q_b}{p_n} = \frac{q_b}{v\Omega_{12}}, \tag{9a}$$

wo q_b die auf die Binormale bezogene Projection der Acceleration zweiter Ordnung bezeichnet. Ebenso wird aus (10):

$$\Omega_{23} = v \cdot \frac{x'''(y'z'' - z'y'') + y'''(z'x'' - x'z'') + z'''(x'y'' - y'x'')}{(x'y'' - y'x'')^2 + (y'z'' - z'y'')^2 + (z'x'' - x'z'')^2} \tag{10a}$$

§. 5. Wir haben oben (4) die Werte der Winkelgeschwindigkeiten $\frac{da_1}{dt}$ ... berechnet; bestimmen wir nun die entsprechenden Winkelgeschwindigkeiten $\frac{da_2}{dt}$ ... $\frac{da_3}{dt}$ ...

Multipliziren wir zu diesem Zwecke die Gleichung (8) mit a_3 und die Gleichung (4) mit a_1 und subtrahiren dann die letztere von der ersteren, so haben wir:

Digitized by Google

$$\omega_{23}\, a_3 - \omega_{12}\, a_1 = (a_3^2 + a_1^2)\,\frac{da_2}{dt} + (a_3 b_3 + a_1 b_1)\,\frac{db_2}{dt} + (a_3 c_3 + a_1 c_1)\,\frac{dc_2}{dt}$$

oder noch mit Berücksichtigung des orthogonalen Charakters der Systeme:

$$\frac{da_2}{dt} = \omega_{23}\, a_3 - \omega_{12}\, a_1 \tag{11}$$

und ebenso entsprechend für b_2 und c_2.

Es ist ferner

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$$

und daher

$$a_3 \frac{da_3}{dt} = -\left(a_1 \frac{da_1}{dt} + a_2 \frac{da_2}{dt}\right),$$

weshalb mit Bezugnahme auf (4) und (11)

$$\frac{da_3}{dt} = -\omega_{23}\, a_2 \tag{12}$$

ist und ebenso entsprechend für b_3 und c_3.

§. 6. Wir können nunmehr die auf das System $R_1 R_2 R_3$ bezogenen Componenten der Acceleration berechnen. Indem wir nämlich den unter (11) gewonnenen Wert von $\frac{da_2}{dt}$ in die Gleichung (8) substituiren und rechts und links die Coëfficienten von a_1, a_2, a_3 vergleichen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{dv_1}{dt} - \frac{v_2^2}{r} = \frac{d^2 r}{dt^2} - r\omega_{12}^2 \\ p_2 &= \frac{dv_2}{dt} + \frac{v_1 v_2}{r} = \frac{1}{r}\frac{d}{dt}(r^2 \omega_{12}) \\ p_3 &= v_2\, \omega_{23} = r\omega_{12}\, \omega_{23} \end{aligned} \tag{13}$$

Ebenso werden sich für das System TNB die Componenten der Acceleration zweiter Ordnung q_t, q_n, q_b, folgendermassen gestalten:

Digitized by Google

$$
\begin{aligned}
q_t &= \frac{dp_t}{dt} - \frac{p_n^2}{v} = \frac{d^2v}{dt^2} - v\Omega_{12}^2 \\
q_n &= \frac{dp_n}{dt} + \frac{p_t p_n}{v} = \frac{1}{v}\frac{d}{dt}(v^2\Omega_{12}) \\
q_b &= p_n \Omega_{23} = v\Omega_{12}\Omega_{23}.
\end{aligned}
\tag{13a}
$$

§. 7. Wenn der Ort und die Geschwindigkeit des sich bewegenden Punktes zur Zeit t_0 gegeben sind, wenn ferner p_1, p_2, p_3 für die ganze Dauer der Bewegung bekannt sind, so kann man aus den Bewegungsgleichungen (13) unter Heranziehung der Differentialgleichungen (4) und (11) den Ort und die Geschwindigkeit des Punktes für jede beliebige Zeit bestimmen. Die Bedeutung der in der Lösung enthaltenen Winkelgeschwindigkeiten ω_{12} und ω_{23} ist aus Folgendem ersichtlich. Bezeichnen wir mit ϑ den Winkel, den die Stellungen der Vectoren für die Zeitpunkte t_0 und t miteinander bilden, ferner mit ϑ_1, den Winkel, den die Stellungen der Achse R_3 in den Zeitpunkten t_0 und t mit einander einschliessen, so haben wir

$$
\omega_{12} = \frac{d\vartheta}{dt} \quad \text{und} \quad \omega_{23} = \frac{d\vartheta_1}{dt} \tag{14}
$$

Ein Beispiel (die Bewegung des sphärischen Pendels) möge die Anwendung der Bewegungsgleichungen und das Wesen des aus ihnen sich ergebenden Vorgehens beleuchten.

Wählen wir den Mittelpunkt der Kugel als Anfangspunkt und die durch denselben gehende Vertikale als X-Achse (mit ihrer positiven Seite nach abwärts); bezeichnen wir ferner die Acceleration der Schwerkraft mit g und die Reaktion der Kugeloberfläche mit N. Die Bewegungsgleichungen für diesen Fall sind alsdann:

$$
\begin{aligned}
\frac{dv_1}{dt} - \frac{v_2^2}{r} &= ga_1 - N, \\
\frac{dv_2}{dt} + \frac{v_1 v_2}{r} &= ga_2, \\
v_2\omega_{23} &= ga_3,
\end{aligned}
$$

hiezu kommt noch die Bedingungsgleichung $r = \text{Const.}$ Hieraus folgt $v_1 = o$ und

Digitized by Google

$$N = ga_1 + r\omega_{12}^2,$$

$$r\frac{d\omega_{12}}{dt} = ga_2,$$

$$r\omega_{12}\omega_{23} = ga_3.$$

Nun ist nach (4)

$$a_2 = \frac{1}{\omega_{12}}\frac{da_1}{dt},$$

daher

$$r\omega_{12}\frac{d\omega_{12}}{dt} = g\frac{da_1}{dt},$$

und hieraus ergiebt sich durch Integration:

$$\omega_{12}^2 = \frac{2g}{r}a_1 + C_1, \tag{15}$$

somit wird

$$N = 3ga_1 + C_1 \tag{16}$$

Das Differenziren der dritten Bewegungsgleichung nach t giebt

$$\frac{d}{dt}(\omega_{12}\omega_{23}) = \frac{g}{r}\frac{da_3}{dt} = -\frac{g}{r}\omega_{23}a_2 = -\frac{g}{r}\frac{\omega_{23}}{\omega_{12}}\frac{da_1}{dt};$$

daher noch:

$$\frac{d}{dt}(\omega_{12}\omega_{23}) = -\omega_{23}\frac{d\omega_{12}}{dt}$$

und somit

$$\omega_{12}^2\omega_{23} = \text{Const.} = C_2,$$

und

$$\omega_{23} = \frac{C_2}{\frac{2g}{r}a_1 + C_1}; \tag{17}$$

woraus

$$\omega_{12}a_3 = \frac{rC_2}{g}.$$

Da aber

$$\frac{da_1}{dt} = \omega_{12}a_2 = \sqrt{\omega_{12}^2(1 - a_1^2 - a_3^2)},$$

Digitized by Google

wird

$$\frac{da_1}{dt} = \sqrt{(1-a_1^2)\left(\frac{2g}{r}a_1+C_1\right)-\left(\frac{rC_2}{g}\right)^2},$$

woraus

$$dt = \frac{da_1}{\sqrt{(1-a_1^2)\left(\frac{2g}{r}a_1+C_1\right)-\left(\frac{rC_2}{g}\right)^2}}, \tag{18}$$

welcher Ausdruck auf das bekannte elliptische Integral erster Gattung führt.

Das sechste und letzte Integral bekommen wir aus (14), (15), (18),

$$d\vartheta = \frac{\sqrt{\frac{2g}{r}a_1+C_1}\,.\,da_1}{\sqrt{(1-a_1^2)\left(\frac{2g}{r}a_1+C_1\right)-\left(\frac{rC_2}{g}\right)^2}} \tag{19}$$

Hieraus gewinnen wir ϑ als Summe zweier elliptischen Integrale, deren eines erster, das andere zweiter Gattung ist.

§. 8. Als zweites Beispiel möge die Anwendung des sich drehenden Systems TNB auf die Untersuchung der Krümmungs- und Windungsverhältnisse der Bahn dienen.

Wir haben gesehen, dass das Achsensystem TNB während der Bewegung des Punktes P zwei Drehungen vollzieht. Die eine Drehung, welche die Richtung der Geschwindigkeit ändert, vollzieht sich um die Achse (Binormale) B mit der Winkelgeschwindigkeit Ω_{12}; die andere Drehung, welche die Lage der Krümmungsebene ändert, vollzieht sich um die Achse (Tangente) T. Daher kommt es wohl, dass man in früheren Zeiten — Manche thun es noch heute — jene Bahnen, bei denen diese zweifache Drehung gleichzeitig auftritt, doppelt gekrümmte Kurven nannte. Diese Benennung ist aber eine vollkommen falsche. Da sich nämlich diese zwei aufeinander senkrechten Drehungsachsen in einem Punkte P treffen, kann statt ihrer *eine* Resultanten-Achse (PE) ermittelt werden, um welche die Winkelgeschwindigkeit

$$\Omega = \sqrt{\Omega_{12}^2+\Omega_{23}^2} \tag{20}$$

Digitized by Google

ist; die Resultanten-Achse liegt in der Ebene TB, und der Cosinus ihres mit der Tangente gebildeten Winkels ist: $\frac{\Omega_{23}}{\Omega}$.

Der Punkt P nimmt Teil an der mit der Winkelgeschwindigkeit Ω sich vollziehenden Drehung des Achsensystems TNB und schreitet dabei vorwärts in der Richtung der Tangente. Diese beiden Bewegungen (fortschreitende und drehende) können wir zu einer schraubenförmigen Bewegung dergestalt zusammensetzen, dass der Punkt P in der jeweiligen Richtung der momentanen Schraubenachse *fortschreitet* und dabei sich um dieselbe Achse auch *dreht*.

Die Richtung der *momentanen Schraubenachse* (CS) wird zur Achse PE parallel und die Winkelgeschwindigkeit um diese Achse ist dieselbe, wie um die Achse PE. Es wäre nunmehr noch die Lage der Schraubenachse zu bestimmen. Fällen wir zu diesem Zwecke aus dem Punkte P auf die Achse CS eine Senkrechte, nennen den Fusspunkt (C) derselben das *momentane Centrum* und die Entfernung PC den *momentanen* Schrauben-Radius, den wir mit u bezeichnen wollen.

Da die Schraubenachse zu der durch die Richtungen PT und PE gelegten Ebene (TB) parallel ist, muss der gesuchte Fusspunkt C notwendig auf der Geraden PN, also auf der Hauptnormalen der Bahn liegen. Seine Entfernung von P, oder den momentanen Schrauben-Radius erhalten wir, wenn wir die Geschwindigkeit nach der Achse PE und senkrecht zu dieser in zwei Componenten zerlegen; bezeichnen wir jene (die Geschwindigkeit des Fortschreitens) mit v_h, diese (die Geschwindigkeit der Drehung) mit v_f, so haben wir

$$v_h = v \cdot \frac{\Omega_{23}}{\Omega} \quad \text{und} \quad v_f = v \cdot \frac{\Omega_{12}}{\Omega} \tag{21}$$

Da aber andererseits

$$v_f = u\Omega$$

wird

$$u = v \cdot \frac{\Omega_{12}}{\Omega^2}$$

und daher

Digitized by Google

$$\frac{1}{u} = \frac{\Omega^2}{v\Omega_{12}} = \frac{p_n}{v^2} + \frac{q_b^2}{p_n^3} \tag{22}$$

Offenbar lässt sich eine solche schraubenartige Bewegung aus den Winkelgeschwindigkeiten ω_{12}, ω_{23} und aus der Fortschreitungs-Geschwindigkeit v_1 für jedes beliebige von O ausgehende System $R_1R_2R_3$ ableiten. Allein von allen diesen vielen möglichen Schraubenlinien schmiegt sich keine so eng an die Bahn des Punktes O, als jene Schraubenlinie, welche zu dem System TNB gehört. Die durch die Formeln (20—22) bestimmte Kurve ist daher die sogenannte *osculirende* Schraubenlinie der Bahn.

Digitized by Google

20.

ÜBER DIE PARAMETERDARSTELLUNG DER ORTHOGONALEN SUBSTITUTIONS-COËFFICIENTEN.

Antrittsdissertation, gelesen in den Sitzungen der Akademie vom 15. April und vom 21. October 1889 von

Dr. EUGEN HUNYADY,

O. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AM POLYTECHNIKUM ZU BUDAPEST.

Aus: «Értekezések a Mathematikai Tudományok köréből». (Abhandlungen aus dem Gebiete der mathematischen Wissenschaften; herausgegeben von der III. Classe der Ung. Akademie), Band XIV, pp. 1—43, und: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VIII, p. 1.

Aus der Behandlung der Probleme der orthogonalen Substitution in der Ebene und im Raum ergeben sich für die Substitutions-Coëfficienten gewisse parametrische Darstellungen, mit welchen sich die Geometer merhfach beschäftigt haben.

So beschäftigten sich mit dem Raum-Problem in erster Linie EULER, der in seiner «Introductio in analysim infinitorum»[1] und in den Commentarien der Petersburger Akademie[2] zwei parametrische Darstellungen für die Substitutions-Coëfficienten der orthogonalen Substitution fand, durch welche die Coëfficienten in irrationaler Weise ausgedrückt werden. In einer andern ebenfalls in den Commentarien der Petersburger Akademie[3] erschienenen Abhandlung von EULER finden wir eine rationale Parameterdarstellung für die Coëfficienten der orthogonalen Substitution.

In der lezterwähnten Abhandlung EULER's beschränkt er sich nur auf die Angabe der Resultate ohne Ableitung. RODRIGUES[4] hat

[1] T. II. p. 369.
[2] Novi Comm. T. XX. pp. 208—238.
[3] Novi Comm. T. XV, pp. 75—106.
[4] Liouville Journ. d. math. p. e. appl. T. V. pp. 389—440.

Digitized by Google

es nun unternommen, die hier erwähnten Ergebnisse aus denjenigen Formeln EULER's abzuleiten, welche letzterer in seiner hier zuerst erwähnten Abhandlung fand.

Nach RODRIGUES unternahm Herr A. CAYLEY,[1] die zuletzt erwähnten Resultate EULER's zu begründen, indem er das Problem in seiner Allgemeinheit — für n Variable — mittels Determinanten-Rechnung gelöst hat.

Nach EULER hat auch MONGE das Problem gelöst.

Schliesslich hat auch HESSE[3] eine Lösung des fraglichen Problems gegeben, indem er die orthogonalen Substitutions-Coëfficienten durch sechs Parameter, welche übrigens mit drei äquivalent sind, ausdrückte.

Das Studium der hier erwähnten Literatur erweckte in mir den Wunsch nach einer Methode, aus der sich die bekannten Darstellungen und wie sich zeigen wird, noch unzählige andre, durch ein gleichförmiges Verfahren ergeben mögen.

Der Zweck gegenwärtiger Zeilen ist das Raumploblem so zu lösen, dass sich daraus alle bekannten Darstellungen durch dasselbe Verfahren ergeben.

Es schliesst sich hieran die unmittelbare Frage, ob dieselbe Methode auch in andern Fällen zu verwerten sei und da ergab sich, dass das ebene Problem sich ganz in derselben Weise behandlen lässt, aus welcher sich wieder die bekannten Darstellungen ergeben. Für diejenigen Fälle aber, wenn die Anzahl der Variablen grösser als drei ist, versagt die hier zur Anwendung gelangte Methode den Dienst, was in dem Falle (Abschnitt III.) von vier Variablen kurz erörtert wird.

I. Das Problem der orthogonalen Substitution im Raum.

1. Das in der Ueberschrift genauer bezeichnete Problem verlangt eine derartige Bestimmung der linearen Substitutionen:

[1] CRELLE: Journal f. r. u. ang. Math. Bd. XXXII. pp. 119—123.

[2] Mémoires de l'académie des sciences de Paris, année 1784, p. 154. (Vergl. das Citat von HESSE in BORCHARDT's Journal Bd. LXIII. p. 247.)

[3] BORCHARDT's Journal f. r. u. a. Math. Bd. LXIII. pp. 247—251. und SCHLÖMILCH Zeitschrift, f. Math. u. Phys. Jhrg. XI. pp. 387—396.

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} x &= a_1 x' + b_1 y' + c_1 z' \\ y &= a_2 x' + b_2 y' + c_2 z' \\ z &= a_3 x' + b_3 y' + c_3 z' \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

dass sie die Gleichung:

$$x^2 + y^2 + z^2 \equiv x'^2 + y'^2 + z'^2 \quad (2)$$

zu einer identischen machen.

In Folge der an das Problem gestellten Anforderung ergeben sich für die Coëfficienten bekanntlich die folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 &= 1 \\ b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 &= 1 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 &= 1 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned} b_1 c_1 + b_2 c_2 + b_3 c_3 &= 0 \\ c_1 a_1 + c_2 a_2 + c_3 a_3 &= 0 \\ a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 &= 1 \\ a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 &= 1 \\ a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 &= 1 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} a_2\, a_3 + b_2\, b_3 + c_2\, c_3 &= 0 \\ a_3\, a_1 + b_3\, b_1 + c_3\, c_1 &= 0 \\ a_1\, a_2 + b_1\, b_2 + c_1\, c_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}^2 = 1 \quad (7)$$

und angenommen, dass die Substitutions-Determinante den Wert von $+1$ hat

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= b_2\, c_3 - b_3\, c_2, & b_1 &= c_2\, a_3 - c_3\, a_2, & c_1 &= a_2\, b_3 - a_3\, b_2, \\ a_2 &= b_3\, c_1 - b_1\, c_3, & b_2 &= c_3\, a_1 - c_1\, a_3, & c_2 &= a_3\, b_1 - a_1\, b_3, \\ a_3 &= b_1\, c_2 - b_2\, c_1, & b_3 &= c_1\, a_2 - c_2\, a_1, & c_3 &= a_1\, b_2 - a_2\, b_1, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Von den Gleichungen (3)—(8) sind bekanntlich die Systeme (5)—(8) eine Folge der von einander unabhängigen sechs Gleichungen der Systeme (3) und (4).

Digitized by Google

2. Es seien *mm*,

$$\left.\begin{aligned}\xi &= \alpha_1\,\xi' + \beta_1\,\eta' + \gamma_1\,\zeta'\\ \eta &= \alpha_2\,\xi' + \beta_2\,\eta' + \gamma_2\,\zeta'\\ \zeta &= \alpha_3\,\xi' + \beta_3\,\eta' + \gamma_3\,\zeta'\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ganz beliebige lineare Substitutionen, von deren Determinante J vorausgesetzt werde, dass sie von Null verschieden sei. Dann werfen wir die Frage auf, wenn

$$\left.\begin{aligned}\xi &= lx & \xi' &= l'x'\\ \eta &= my & \eta' &= m'y'\\ \zeta &= nz & \zeta' &= n'z'\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

gesetzt wird, ob es nicht möglich ist die Multiplicatoren l, m, n: l', m', n' derartig zu bestimmen dass x, y, z und x', y', z' zwei orthogonale Systeme constituiren, d. h. dass die identische Gleichung (2) statthabe.

In Folge der Substitutionen in (10) gehen die Gleichungen (9) in die folgenden über:

$$\left.\begin{aligned}x &= \alpha_1 \frac{l'}{l}\,x' + \beta_1 \frac{m'}{l}\,y' + \gamma_1 \frac{n'}{l}\,z'\\ y &= \alpha_2 \frac{l'}{m}\,x' + \beta_2 \frac{m'}{m}\,y' + \gamma_2 \frac{n'}{m}\,z'\\ z &= \alpha_3 \frac{l'}{n}\,x' + \beta_3 \frac{m'}{n}\,y' + \gamma_3 \frac{n'}{n}\,z'\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und damit die identische Gleichung statthabe sind jetzt die folgenden Gleichungen zu erfüllen:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1^2 \frac{l'^2}{l^2} + \alpha_2^2 \frac{l'^2}{m^2} + \alpha_3^2 \frac{l'^2}{n^2} &= 1\\ \beta_1^2 \frac{m'^2}{l^2} + \beta_2^2 \frac{m'^2}{m^2} + \beta_3^2 \frac{m'^2}{n^2} &= 1\\ \gamma_1^2 \frac{n'^2}{l^2} + \gamma_2^2 \frac{n'^2}{m^2} + \gamma_3^2 \frac{n'^2}{n^2} &= 1\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} \beta_1\gamma_1\frac{1}{l^2}+\beta_2\gamma_2\frac{1}{m^2}+\beta_3\gamma_3\frac{1}{n^2}&=0\\ \gamma_1\alpha_1\frac{1}{l^2}+\gamma_2\alpha_2\frac{1}{m^2}+\gamma_3\alpha_3\frac{1}{n^2}&=0\\ \alpha_1\beta_1\frac{1}{l^2}+\alpha_2\beta_2\frac{1}{m^2}+\alpha_3\beta_3\frac{1}{n^2}&=0 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^2\frac{l'^2}{l^2}+\beta_1^2\frac{m'^2}{l^2}+\gamma_1^2\frac{n'^2}{l^2}&=1\\ \alpha_2^2\frac{l'^2}{m^2}+\beta_2^2\frac{m'^2}{m^2}+\gamma_2^2\frac{n'^2}{m^2}&=1\\ \alpha_3^2\frac{l'^2}{n^2}+\beta_3^2\frac{m'^2}{n^2}+\gamma_3^2\frac{n'^2}{n^2}&=1 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_2\alpha_3 l'^2+\beta_2\beta_3 m'^2+\gamma_2\gamma_3 n'^2&=0\\ \alpha_3\alpha_1 l'^2+\beta_3\beta_1 m'^2+\gamma_3\gamma_1 n'^2&=0\\ \alpha_1\alpha_2 l'^2+\beta_1\beta_2 m'^2+\gamma_1\gamma_2 n'^2&=0 \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

und unter der Voraussetzung

$$\frac{l'm'n'}{lmn}\Delta=+1 \tag{16}$$

indem wir in

$$\Delta=\begin{vmatrix}\alpha_1&\beta_1&\gamma_1\\ \alpha_2&\beta_2&\gamma_2\\ \alpha_3&\beta_3&\gamma_3\end{vmatrix}$$

die Coëfficienten der Elemente $\alpha_1, \beta_1, \ldots \gamma_3$ durch $A_1, B_1, \ldots C_3$ bezeichnen

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1\frac{l'}{l}=\frac{m'n'}{mn}A_1,\quad \beta_1\frac{m'}{l}=\frac{l'n'}{mn}B_1,\quad \gamma_1\frac{n'}{l}=\frac{l'm'}{mn}C_1,\\ \alpha_2\frac{l'}{m}=\frac{m'n'}{ln}A_2,\quad \beta_2\frac{m'}{m}=\frac{l'n'}{ln}B_2,\quad \gamma_2\frac{n'}{m}=\frac{l'm'}{ln}C_2,\\ \alpha_3\frac{l'}{n}=\frac{m'n'}{lm}A_3,\quad \beta_3\frac{m'}{n}=\frac{l'n'}{lm}B_3,\quad \gamma_3\frac{n'}{n}=\frac{l'm'}{lm}C_3, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Digitized by Google

3. Zur Bestimmung von

$$\left.\begin{array}{ccc} \frac{l'^2}{l^2}, & m'^2, & n'^2 \\ \frac{l'^2}{m^2}, & m'^2, & n'^2 \\ \frac{l'^2}{n^2}, & m'^2, & n'^2 \end{array}\right\} \qquad (18)$$

kann man nun entweder die Gleichungen (12) und (13), oder aber (14) und (15) benützen, indem man zunächst aus dem System (13), das bezüglich von $\frac{1}{l^2}, \frac{1}{m^2}, \frac{1}{n^2}$ linear und homogen ist, den Schluss zieht, dass sich für die vorhin angegebenen Grössen von Null verschiedene Werte nur unter der Bedingung:

$$\begin{vmatrix} \beta_1\gamma_1 & \beta_2\gamma_2 & \beta_3\gamma_3 \\ \gamma_1\alpha_1 & \gamma_2\alpha_2 & \gamma_3\alpha_3 \\ \alpha_1\beta_1 & \alpha_2\beta_2 & \alpha_3\beta_3 \end{vmatrix} = 0 \qquad (19)$$

ergeben. Ebenso ergiebt sich aus (15), dass l'^2, m'^2, n'^2 von Null verschiedene Werte nur unter der Bedingung:

$$\begin{vmatrix} \alpha_2\alpha_3 & \beta_2\beta_3 & \gamma_2\gamma_3 \\ \alpha_3\alpha_1 & \beta_3\beta_1 & \gamma_3\gamma_1 \\ \alpha_1\alpha_2 & \beta_1\beta_2 & \gamma_1\gamma_2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (20)$$

erhalten können.

Die Bedingungen (19) und (20) sind identisch, was augenblicklich erhellt, wenn man die Colonnen in (18) durch $\alpha_1\beta_1\gamma_1$, $\alpha_2\beta_2\gamma_2$, $\alpha_3\beta_3\gamma_3$ und die in (19) durch $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\beta_1\beta_2\beta_3$, $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ dividirt, indem dadurch die Gleichungen (18) und (19) die ihnen gemeinsame Form:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\alpha_1} & \frac{1}{\beta_1} & \frac{1}{\gamma_1} \\ \frac{1}{\alpha_2} & \frac{1}{\beta_2} & \frac{1}{\gamma_2} \\ \frac{1}{\alpha_3} & \frac{1}{\beta_3} & \frac{1}{\gamma_3} \end{vmatrix} = 0 \qquad (21)$$

erhalten.

Digitized by Google

4. Benützt man nun zur Bestimmung der Grössen (18) die Gleichungen (12) und (13), so ergiebt sich zunächst aus (13), wenn die Bedingung (19) statthat, dass:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{l^2} : \frac{1}{m^2} : \frac{1}{n^2} &= \frac{A_1}{a_1} : \frac{A_2}{a_2} : \frac{A_3}{a_3} \\ &= \frac{B_1}{\beta_1} : \frac{B_2}{\beta_2} : \frac{B_3}{\beta_3} \\ &= \frac{C_1}{\gamma_1} : \frac{C_2}{\gamma_2} : \frac{C_3}{\gamma_3}\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

oder indem man durch ρ_1, ρ_2, ρ_3 Proportionalitäts-Factoren bezeichnet:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{l^2} &= \rho_1 \frac{A_1}{a_1} \\ \frac{1}{m^2} &= \rho_1 \frac{A_2}{a_2} \\ \frac{1}{n^2} &= \rho_1 \frac{A_3}{a_3}\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

oder

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{l^2} &= \rho_2 \frac{B_1}{\beta_1} \\ \frac{1}{m^2} &= \rho_2 \frac{B_2}{\beta_2} \\ \frac{1}{n^2} &= \rho_2 \frac{B_3}{\beta_3}\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

oder endlich:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{l^2} &= \rho_3 \frac{C_1}{\gamma_1} \\ \frac{1}{m^2} &= \rho_3 \frac{C_2}{\gamma_2} \\ \frac{1}{n^2} &= \rho_3 \frac{C_3}{\gamma_3}\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Zur Bestimmung von l'^2, m'^2, n'^2 kann man nun die Gleichungen (15) benützen, aus welchen unter der Voraussetzung der mit der Gleichung (19) identischen Gleichung (20) sich Folgendes ergiebt:

Digitized by Google

$$l'^2 : m'^2 : n'^2 = \frac{A_1}{a_1} : \frac{B_1}{\beta_1} : \frac{C_1}{\gamma_1} \Bigg| = \frac{A_2}{a_2} : \frac{B_2}{\beta_2} : \frac{C_2}{\gamma_2} \Bigg| = \frac{A_3}{a_3} : \frac{B_3}{\beta_3} : \frac{C_3}{\gamma_3} \Bigg| \tag{27}$$

oder, wenn man durch $\rho'_1, \rho'_2, \rho'_3$ Proportionalitäts-Factoren bezeichnet auch:

$$\left.\begin{aligned} l'^2 &= \rho'_1 \frac{A_1}{a_1} \\ m'^2 &= \rho'_1 \frac{B_1}{\beta_1} \\ n'^2 &= \rho'_1 \frac{C_1}{\gamma_1} \end{aligned}\right| \tag{28}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} l'^2 &= \rho'_2 \frac{A_2}{a_2} \\ m'^2 &= \rho'_2 \frac{B_2}{\beta_2} \\ n'^2 &= \rho'_2 \frac{C_2}{\gamma_2} \end{aligned}\right| \tag{29}$$

oder endlich:

$$\left.\begin{aligned} l'^2 &= \rho'_3 \frac{A_3}{a_3} \\ m'^2 &= \rho'_3 \frac{B_3}{\beta_3} \\ n'^2 &= \rho'_3 \frac{C_3}{\gamma_3} \end{aligned}\right| \tag{30}$$

5. Setzt man nun die in den Gleichungen (24) und (28) gefundenen Werte von $\frac{1}{l^2}, \frac{1}{m^2}, \frac{1}{n^2}$ und l'^2 in die erste der Gleichungen von (12) ein, so erhält man:

$$\rho_1 \rho'_1 \frac{A_1}{a_1} (a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3) = 1$$

Digitized by Google

und hieraus

$$\rho_1 \rho_1' = \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{a_1}{A_1} \cdot \tag{31}$$

Zufolge der Gleichungen (24) und (28) ist aber auch:

$$\frac{l'^2}{l^2} = \rho_1 \rho_1' \frac{A_1}{a_1} \cdot \frac{A_1}{a_1}$$
$$\frac{l'^2}{m^2} = \rho_1 \rho_1' \frac{A_1}{a_1} \cdot \frac{A_2}{a_2}$$
$$\frac{l'^2}{n^2} = \rho_1 \rho_1' \frac{A_1}{a_1} \cdot \frac{A_3}{a_3}$$

und man erhält schliesslich aus diesen Gleichungen mit Benützung von (31):

$$\left.\begin{aligned} \frac{l'^2}{l^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{A_1}{a_1} \\ \frac{l'^2}{m^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{A_2}{a_2} \\ \frac{l'^2}{n^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{A_3}{a_3} \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

auf ähnliche Weise erhält man auch die Werte von $\frac{m'^2}{l^2}, \frac{m'^2}{m^2}, \frac{m'^2}{n^2}$; $\frac{n'^2}{l^2}, \frac{n'^2}{m^2}, \frac{n'^2}{n^2}$, welche wir mit den früheren in folgendem Schema zusammenstellen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{l'^2}{l^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{A_1}{a_1}, & \frac{m'^2}{l^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{B_1}{\beta_1}, & \frac{n'^2}{l^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{C_1}{\gamma_1} \\ \frac{l'^2}{m^2} &= \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{A_2}{a_2}, & \frac{m'^2}{m^2} &= \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{B_2}{\beta_2}, & \frac{n'^2}{m^2} &= \frac{1}{\Delta} \frac{C_2}{\gamma_2} \\ \frac{l'^2}{n^2} &= \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{A_3}{a_3}, & \frac{m'^2}{m^2} &= \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{B_3}{\beta_3}, & \frac{n'^2}{n^2} &= \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{C_3}{\gamma_3} \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

6. Ueber die Bestimmung von $\frac{l'^2}{l^2}, \ldots \frac{n'^2}{n^2}$ soll noch bemerkt werden, dass sich deren Werte noch in folgender Weise ergeben.

Digitized by Google

Um nämlich die Werte von $\frac{l'^2}{l^2}, \frac{l'^2}{m^2}, \frac{l'^2}{n^2}$ zu erhalten, benütze man die erste der Gleichungen (12) und die mit l'^2 multiplicirte zweite und dritte der Gleichungen (13), welche sind:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 \frac{l'^2}{l^2} + a_2^2 \frac{l'^2}{m^2} + a_3^2 \frac{l'^2}{n^2} &= 1 \\ a_1 \beta_1 \frac{l'^2}{l^2} + a_2 \beta_2 \frac{l'^2}{m^2} + a_3 \beta_3 \frac{l'^2}{n^2} &= 0 \\ a_1 \gamma_1 \frac{l'^2}{l^2} + a_3 \gamma_3 \frac{l'^2}{m^2} + a_3 \gamma_3 \frac{l'^2}{n^2} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

und aus diesen erhält man wieder die in (32) angegebenen Werte von $\frac{l'^2}{l^2}, \frac{l'^2}{m^2}, \frac{l'^2}{n^2}$. In ähnlicher Weise sind auch die übrigen Werte des Schemas (33) erhältlich.

7. Durch Vergleichung der Substitutionen (1) mit jenen in (11) erhält man nach Berücksichtigung des Schema's in (33) für die Coëfficienten der orthogonalen Substitution die folgenden Werte:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 = \frac{a_1 A_1}{\Delta}, \quad b_1^2 = \frac{\beta_1 B_1}{\Delta}, \quad c_1^2 = \frac{\gamma_1 C_2}{\Delta} \\ a_2^2 = \frac{a_2 A_2}{\Delta}, \quad b_2^2 = \frac{\beta_2 B_2}{\Delta}, \quad c_2^2 = \frac{\gamma_2 C_2}{\Delta} \\ a_3^2 = \frac{a_3 A_3}{\Delta}, \quad b_3^2 = \frac{\beta_3 B_3}{\Delta}, \quad c_3^2 = \frac{\gamma_3 C_1}{\Delta} \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

worin die Grössen $a_1, \beta_1, \ldots \gamma_3$ der durch die Gleichung (19) ausgedrückten Beschränkung unterworfen sind. Es fragt sich ob die genannten Grössen nicht etwa noch an andere Beschränkungen gebunden sind, zu welchen man gelangt, wenn man aus dem System (17) die $\frac{l'}{l}, \ldots \frac{n'}{n}$ mittels der Gleichungen in (33) eliminirt. Erhebt man nun die beiden Seiten der Gleichungen (17) zum Quadrat und setzt dann die Werte für $\frac{l'^2}{l^2}, \ldots \frac{n'^2}{n^2}$ aus den Gleichungen (33) ein, so erhält man:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{ll} a_1\,\beta_2\,\gamma_3\,\Delta = A_1\,B_2\,C_3, & a_1\,\beta_3\,\gamma_2\,\Delta = A_1\,B_3\,C_2 \\ a_2\,\beta_3\,\gamma_1\,\Delta = A_2\,B_3\,C_1, & a_2\,\beta_1\,\gamma_3\,\Delta = A_2\,B_1\,C_3 \\ a_3\,\beta_1\,\gamma_2\,\Delta = A_3\,B_1\,C_2, & a_3\,\beta_2\,\gamma_1\,\Delta = A_3\,B_2\,C_1 \end{array}\right\} \quad (36)$$

diese Gleichungen sind aber unter sich und mit der Bedingung (19) identisch, wie man sich leicht überzeugen kann. Es hat sich daher die hier aufgeworfene Frage dahin beantwortet, dass die Grössen $a_1, \ldots \gamma_3$ ausser der Gleichung (19) keiner andern Beschränkung unterworfen sind.

8. Aus den bisherigen Entwicklungen geht hervor, dass die Coëfficienten $a_1, \ldots c_3$ der orthogonalen Substitution durch die im Uebrigen beliebigen, und nur der Beschränkung (19) unterworfenen Grössen $a_1, \ldots \gamma_3$ ausgedrückt sind; ein Ergebniss, welches mit dem Bekannten, dass die Coëfficienten der orthogonalen Substitution (1) sich durch drei willkührliche Parameter ausdrücken, in Widerspruch zu sein scheint, der nun dadurch gehoben wird, indem man nachweist, dass die Art und Weise, wie hier eigentlich die Grössen $a_1, \ldots \gamma_3$ in den Ausdrücken (35) rechter Hand vorkommen, eine derartige ist, dass sie æquivalent ist mit nur drei von einander unabhängigen Parametern.

Denn setzt man in (35) für $A_1, B_1, \ldots C_3$ und Δ die Werte ein und setzt der Einfachheit halber:

$$\left.\begin{array}{ll} a_1\,\beta_2\,\gamma_3 = p_1 & a_1\,\beta_3\,\gamma_2 = q_1 \\ a_2\,\beta_3\,\gamma_1 = p_2 & a_2\,\beta_1\,\gamma_3 = q_2 \\ a_3\,\beta_1\,\gamma_2 = p_3 & a_3\,\beta_2\,\gamma_1 = q_3 \end{array}\right\} \quad (37)$$

so ergeben sich aus (35) die Werte für die orthogonalen Substitutions-Coëfficienten in der folgenden Form:

$$\left.\begin{array}{lll} a_1^2 = \dfrac{p_1 - q_1}{\Delta}, & b_1^2 = \dfrac{p_3 - q_2}{\Delta}, & c_1^2 = \dfrac{p_2 - q_3}{\Delta} \\ a_2^2 = \dfrac{p_2 - q_2}{\Delta}, & b_2^2 = \dfrac{p_1 - q_3}{\Delta}, & c_2^2 = \dfrac{p_3 - q_1}{\Delta} \\ a_3^2 = \dfrac{p_3 - q_3}{\Delta}, & b_3^2 = \dfrac{p_2 - q_1}{\Delta}, & c_3^2 = \dfrac{p_1 - q_2}{\Delta} \end{array}\right\} \quad (38)$$

$$\Delta = p_1 - q_1 + p_2 - q_2 + p_3 - q_3$$

in welchen Gleichungen die sechs Grössen p und q in den Zählern,

Digitized by Google

als wie im gemeinschaftlichen Nenner homogen eingehen, woraus sich ergiebt, dass die sechs Grössen p und q eigentlich mit fünf æquivalent sind.

Nach den in (37) eingeführten Bezeichnungen ergiebt sich für die Grössen p und q die folgende beschränkende Gleichung:

$$p_1 p_2 p_3 = q_1 q_2 q_3 \tag{39}$$

Durch Entwicklung der Determinante in (19) und nachherige Berücksichtigung der Bezeichnungen (37) geht die Gleichung (19) in die folgende über:

$$p_1 p_2 + p_1 p_3 + p_2 p_3 = q_1 q_2 + q_1 q_3 + q_2 q_3 \tag{40}$$

Es sind daher die in die Gleichungen (38) eingehenden mit nur fünf unabhängigen Parametern æquivalenten sechs Parameter p und q noch zwei ferneren durch die Gleichungen (39) und (40) ausgedrückten Beschränkungen unterworfen, so dass die sechs Grössen p und q eigentlich mit nur drei willkührlichen Parametern æquivalent anzusehen sind, wodurch der Eingangs erwähnte scheinbare Widerspruch nun vollständig behoben ist.

9. Die bisherigen Ergebnisse können in Folgendem zusammengefasst werden:

Vorausgesetzt, dass die Determinante der Substitutionen in (9) nicht verschwindet und die Coëfficienten dieser Substitutionen der Bedingung (19) genügen, so lässt sich aus den Substitutionen (9) durch die Substitutionen (10) stets ein System orthogonaler Substitutionen ableiten, deren Coëfficienten durch die Gleichungen (35) ausgedrückt sind.

Man wird daher, um eine Parameter-Darstellung der Coëfficienten einer orthogonalen Substitution zu erhalten, von einer beliebigen Substitution (9) ausgehen können, deren Determinante nicht verschwindet, ihre Coëfficienten jedoch der Bedingung (19) genügen. Die Werte der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten ergeben sich dann aus den Gleichungen (35).

Es soll nun in Folgendem gezeigt werden, wie sich solche Parameter-Darstellungen nach obiger Methode durch ein ganz gleichmässiges Verfahren ergeben und dabei die bereits bekannten nach dieser Methode entwickelt werden.

Digitized by Google

A.

10. Geht man nun von folgenden linearen Substitutionen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= a''\,\xi' + c\;\eta' + b'\;\zeta' \\ \eta &= c'\;\xi' + b''\,\eta' + a\;\zeta' \\ \zeta &= b\;\xi' + a'\;\eta' + c''\;\zeta' \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

aus, für welche die der Determinante in (20) entsprechende Determinante:

$$\begin{vmatrix} bc' & a'b'' & ac'' \\ a''b & a'c & b'c'' \\ a''c' & b''c & ab' \end{vmatrix} \tag{2}$$

aus dem Grund verschwinde, dass die Summen ihrer Colonnen verschwinden, d. h. dass:

$$\left.\begin{aligned} bc' + a'b'' + ac'' &= 0 \\ a''b + a'c + b'c'' &= 0 \\ a''c' + b''c + ab' &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

so ergiebt die Auflösung dieses Systemes nach a'', b'', c'' die folgenden Werte:

$$\left.\begin{aligned} a'' &= \frac{bb'cc' - aa'(b'^2 + c^2)}{abc + a'b'c'} \\ b'' &= \frac{cc'aa' - bb'(c'^2 + a^2)}{abc + a'b'c'} \\ c'' &= \frac{aa'bb' - cc'(a'^2 + b^2)}{abc + a'b'c'} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

welche Werte in die Substitutionen (1) eingesetzt, die den Ausgangspunkt bildenden Substitutionen eigentlich die folgenden sind:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{bb'cc' - aa'(b'^2 + c^2)}{abc + a'b'c'}\,\xi' + c\,\eta' + b'\,\zeta' \\ \eta &= c'\,\xi' + \frac{cc'aa' - bb'(c'^2 + a^2)}{abc + a'b'c'}\,\eta' + a\,\zeta' \\ \zeta &= b\,\xi' + a'\,\eta' + \frac{aa'bb' - cc'(a'^2 + b^2)}{abc + a'b'c'}\,\zeta' \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Digitized by Google

aus welchen jetzt nun der Uebergang auf die entsprechende orthogonale Substitution nach dem vorangegangenen allgemeinen Verfahren zu bewerkstelligen ist. Es sind nun zunächst die den Elementen entsprechenden Coëfficienten $A_1, B_1, \ldots C_3$ der Substitutions-Determinante zu berechnen, für die sich die folgenden Werte ergeben:

$$\left.\begin{aligned}
A_1 &= \frac{\{bb'cc' - aa'(b'^2 + c^2)\}\{a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2\}}{(abc + a'b'c')^2} \\
B_1 &= \frac{c\{a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
C_1 &= \frac{b'\{a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
A_2 &= \frac{c'\{b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
B_2 &= \frac{\{cc'aa' - bb'(c'^2 + a^2)\}\{b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2\}}{(abc + a'b'c')^2} \\
C_2 &= \frac{a\{b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
A_3 &= \frac{b\{c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
B_3 &= \frac{a'\{c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2\}}{abc + a'b'c'} \\
C_3 &= \frac{\{aa'bb' - cc'(a'^2 + b^2)\}\{c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2\}}{(abc + a'b'c')^2}
\end{aligned}\right| \qquad (6)$$

Die Berechnung der Determinante Δ geschieht am zweckmässigsten auf folgende Weise

$$\Delta^2 = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}$$

werden hierin für $A_1, \ldots C_3$ die Werte aus (6) eingesetzt, so ergiebt sich leicht:

Digitized by Google

$$= \frac{\{a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2\}\{b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2\}\{c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2\}}{(abc + a'b'c')^3} \qquad (7)$$

Schliesslich erhält man nach Gleichung (35) der 7. Nummer für die Coëfficienten der orthogonalen Substitution die folgenden Werte:

$$\left.\begin{aligned}
a_1^2 &= \frac{\{bb'cc' - aa'(b'^2 + c^2)\}^2}{(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)} \\
b_1^2 &= \frac{c^2(abc + a'b'c')^2}{(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)} \\
c_1^2 &= \frac{b'^2(abc + a'b'c')^2}{(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)} \\
a_2^2 &= \frac{c'^2(abc + a'b'c')^2}{(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)} \\
b_2^2 &= \frac{\{cc'aa' - bb'(c'^2 + a^2)\}^2}{(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)} \\
c_2^2 &= \frac{a^2(abc + a'b'c')^2}{(c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2)(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)} \\
a_3^2 &= \frac{b^2(abc + a'b'c')^2}{(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)} \\
b_3^2 &= \frac{a'^2(abc + a'b'c')^2}{(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)} \\
c_3^2 &= \frac{\{aa'bb' - cc'(a'^2 + b^2)\}^2}{(a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2)(b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2)}
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

B.

11. Setzt man in Gleichung (8) der vorigen Nummer: $a' = b' = c' = 1$, so erhält man für die Coëfficienten der orthogonalen Substitution die folgenden Werte:

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned}
a_1^2 &= \frac{\{bc-a(1+c^2)\}^2}{(1+c^2+b^2c^2)(1+a^2+a^2c^2)} \\
b_1^2 &= \frac{c^2(1+abc)^2}{(1+c^2+b^2c^2)(1+a^2+a^2c^2)} \\
c_1^2 &= \frac{(1+abc)^2}{(1+c^2+b^2c^2)(1+a^2+a^2c^2)} \\
a_2^2 &= \frac{(1+abc)^2}{(1+a^2+a^2c^2)(1+b^2+a^2b^2)} \\
b_2^2 &= \frac{\{ac-b(1+a^2)\}^2}{(1+a^2+a^2c^2)(1+b^2+a^2b^2)} \\
c_2^2 &= \frac{a^2(1+abc)^2}{(1+a^2+a^2c^2)(1+b^2+a^2b^2)} \\
a_3^2 &= \frac{b^2(1+abc)^2}{(1+b^2+a^2b^2)(1+c^2+b^2c^2)} \\
b_3^2 &= \frac{(1+abc)^2}{(1+b^2+a^2b^2)(1+c^2+b^2c^2)} \\
c_3^2 &= \frac{\{ab-c(1+b^2)\}^2}{(1+b^2+a^2b^2)(1+c^2+b^2c^2)}
\end{aligned}\right| \qquad (1)$$

welche aus der Substitution:

$$\left.\begin{aligned}
\xi &= \frac{bc-a(1+c^2)}{1+abc}\xi' + c\eta' + \zeta' \\
\eta &= \xi' + \frac{ac-b(1+a^2)}{1+abc}\eta' + a\zeta' \\
\zeta &= b\xi' + \eta' + \frac{ab-c(1+b^2)}{1+abc}\zeta'
\end{aligned}\right| \qquad (2)$$

hervorgegangen sind.

Setzt man in den Formeln (1)

$$a=b=c=-1 \qquad (3)$$

dann ist:

$$\left.\begin{aligned}
a_1=1,\quad b_1=0,\quad c_1=0 \\
a_2=0,\quad b_2=1,\quad c_2=0 \\
a_3=0,\quad b_3=0,\quad c_3=1
\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

woraus zu ersehen ist, dass in diesem Fall die beiden Coordinatensysteme zusammenfallen, es sind daher die Parameterwerte in (3) als die Anfangswerte der Parameter zu betrachten.

Digitized by Google

C. Das 3-te System der Euler'schen Formeln.

12. Man erhält das 3-te System der EULER'schen Formeln aus Gleichung (8) der 10. Nummer, wenn man in letzteren

$$\left.\begin{aligned} a &= \mu\nu - \lambda, \quad b = \lambda\nu - \mu, \quad c = \lambda\mu - \nu \\ a' &= \mu\nu + \lambda, \quad b' = \lambda\nu + \mu, \quad c' = \lambda\mu + \nu \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

setzt, durch welche Substitutionen die in den vorhin erwähnten Gleichungen (8) vorkommenden Ausdrücke: $b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2$, etc. etc., wenn man noch der Kürze halber

$$\left.\begin{aligned} \lambda^2\mu^2\nu^2 + \mu^2\nu^2 + \lambda^2\nu^2 + \lambda^2\mu^2 &= M \\ 1 + \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 &= N \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

in die folgenden übergehen:

$$\left.\begin{aligned} b^2c^2 + c^2a'^2 + a'^2b'^2 &= \\ = c^2a^2 + a^2b'^2 + b'^2c'^2 &= \\ = a^2b^2 + b^2c'^2 + c'^2a'^2 &= MN \\ bb'cc' - aa'(b'^2 + c^2) &= M(1 + \lambda^2 - \mu^2 - \nu^2) \\ cc'aa' - bb'(c'^2 + a^2) &= M(1 - \lambda^2 + \mu^2 - \nu^2) \\ aa'bb' - cc'(a'^2 + b^2) &= M(1 - \lambda^2 - \mu^2 + \nu^2) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und man erhält das System orthogonaler Substitutions-Coëfficienten in der folgenden Form:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{1 + \lambda^2 - \mu^2 - \nu^2}{N}, & b_1 &= \frac{2(\lambda\mu - \nu)}{N}, & c_1 &= \frac{2(\lambda\nu + \mu)}{N} \\ a_2 &= \frac{2(\lambda\mu + \nu)}{N}, & b_2 &= \frac{1 - \lambda^2 + \mu^2 - \nu^2}{N}, & c_2 &= \frac{2(\mu\nu - \lambda)}{N} \\ a_3 &= \frac{2(\lambda\nu - \mu)}{N}, & b_3 &= \frac{2(\mu\nu + \lambda)}{N}, & c_3 &= \frac{1 - \lambda^2 - \mu^2 + \nu^2}{N} \end{aligned}\right\} \tag{4}^*$$

---

* CAYLEY l. c. p. 121.

Digitized by Google

D. Die zwei ersten Systeme der Euler'schen Formeln.

13. Setzt man in den Gleichungen (4) der vorhergehenden Nummer

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \frac{\operatorname{tg}\frac{1}{2}\vartheta}{\cos\frac{1}{2}(\psi+\varphi)}\cos\tfrac{1}{2}(\psi-\varphi) \\ \mu &= \frac{\operatorname{tg}\frac{1}{2}\vartheta}{\cos\frac{1}{2}(\psi+\varphi)}\sin\tfrac{1}{2}(\psi+\varphi) \\ \nu &= \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}(\psi+\varphi) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

so erhält man das 1. System der Euler'schen Formeln.*

Wenn man hingegen in Gleichung (4) der vorhergehenden Nummer

$$\left.\begin{aligned} \lambda = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\varphi\cos\alpha,\quad \mu = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\varphi\cos\beta,\quad \nu = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\varphi\cos\gamma \\ \cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma = 1 \end{aligned}\right\} \quad (2)^{**}$$

setzt, so gelangt man zum zweiten System der Euler'schen Formeln.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass gerade so, als das dritte System der Euler'schen Formeln sich aus der Gl. 8 der 10. Nummer ergeben hat, auch die beiden ersten Systeme der Euler'schen Formeln aus diesen erhältlich gewesen wären, der Kürze halber war es jedoch angemessen, diese aus Gl. (4) der 12. Nummer abzuleiten.

E. Die Formeln von Monge.

14. Die Formeln von Monge wären ebenfalls aus den Gl. (8) der 10. Nummer zu erhalten, es ist jedoch kürzer, wenn man in Gleichung (4) der (12) Nummer

$$\left.\begin{aligned} \lambda^2 &= \frac{A}{D} \\ \mu^2 &= \frac{B}{D} \\ \nu^2 &= \frac{C}{D} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

* Introductio T. II. p. 369.

** Novi Comm. acad. scient. Petropolitanæ T. XX. p. 220.

Digitized by Google

setzt, wobei

$$\left.\begin{aligned} A &= 1 + a_1 - b_2 - c_3 \\ B &= 1 - a_1 + b_2 - c_3 \\ C &= 1 - a_1 - b_2 + c_3 \\ D &= 1 + a_1 + b_2 + c_3 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$A + B + C + D = 4; \quad (3)$$

man hat dann, wenn noch:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{BC} &= \alpha & \sqrt{AD} &= \alpha' \\ \sqrt{CA} &= \beta & \sqrt{BD} &= \beta' \\ \sqrt{AB} &= \gamma & \sqrt{CD} &= \gamma' \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= a_1 & b_1 &= \tfrac{1}{2}(\gamma - \gamma') & c_1 &= \tfrac{1}{2}(\beta - \beta') \\ a_2 &= \tfrac{1}{2}(\gamma - \gamma') & b_2 &= b_2 & c_2 &= \tfrac{1}{2}(\alpha - \alpha') \\ a_3 &= \tfrac{1}{2}(\beta - \beta') & b_3 &= \tfrac{1}{2}(\alpha - \alpha') & c_3 &= c_3 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

F. Die Formeln von Hesse.

15. Um die Hesse'schen Formeln auf dem in Nummer 10 angegebenen Weg zu erhalten, gehe man von folgender, leicht einzusehenden Identität aus:

$$\begin{vmatrix} \lambda_4 - \lambda_1 & \lambda_5 - \lambda_1 & \lambda_6 - \lambda_1 \\ \lambda_4 - \lambda_2 & \lambda_5 - \lambda_2 & \lambda_6 - \lambda_2 \\ \lambda_4 - \lambda_3 & \lambda_5 - \lambda_3 & \lambda_6 - \lambda_3 \end{vmatrix} \equiv 0, \quad (1)$$

welche sich durch Einführung der folgenden Bezeichnung:

$$\lambda_i - \lambda_k = (ik) \quad (2)$$

wie folgt schreiben lässt:

$$\begin{vmatrix} (41) & (51) & (61) \\ (42) & (52) & (62) \\ (43) & (53) & (63) \end{vmatrix} \equiv 0, \quad (3)$$

aus welcher unmittelbar die folgende sich ergiebt:

Digitized by Google

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{(51)(61)} & \frac{1}{(46)(61)} & \frac{1}{(41)(51)} \\ \frac{1}{(52)(62)} & \frac{1}{(42)(62)} & \frac{1}{(42)(52)} \\ \frac{1}{(53)(63)} & \frac{1}{(43)(63)} & \frac{1}{(43)(53)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (4)$$

deren Vergleichung mit Gleichung (21) der 3. Nummer für $\alpha_1, \beta_1, \ldots \gamma_3$ die folgenden Werte ergiebt:

$$\left.\begin{array}{lll} \alpha_1 = (51)(61), & \beta_1 = (41)(61), & \gamma_1 = (41)(51) \\ \alpha_2 = (52)(62), & \beta_2 = (42)(62), & \gamma_2 = (42)(52) \\ \alpha_3 = (53)(63), & \beta_3 = (43)(63), & \gamma_3 = (43)(53) \end{array}\right\} \qquad (5)$$

Den eigentlichen Ausgangspunkt bilden daher die folgenden linearen Substitutionen:

$$\left.\begin{array}{l} \xi = (51)(61)\ \xi' + (41)(61)\ \eta' + (41)(51)\ \zeta' \\ \eta = (52)(62)\ \xi' + (42)(62)\ \eta' + (42)(52)\ \zeta' \\ \zeta = (53)(63)\ \xi' + (43)(63)\ \eta' + (43)(53)\ \zeta' \end{array}\right\} \qquad (6)$$

deren Coëfficienten der vorangehenden Ableitung zufolge der durch Gleichung (21) der 3. Nummer ausgesprochenen Bedingung genügen, man kann daher sofort zur Berechnung der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten schreiten.

16. Man hat nun zunächst $A_1, B_1, \ldots C_3$ zu berechnen, indem man hat:

$$A_1 = \begin{vmatrix} \beta_2 & \gamma_2 \\ \beta_3 & \gamma_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (42)(62) & (42)(52) \\ (43)(63) & (43)(53) \end{vmatrix} = (42)(43) \begin{vmatrix} \lambda_6 - \lambda_2 & \lambda_5 - \lambda_2 & \lambda_2 \\ \lambda_6 - \lambda_3 & \lambda_5 - \lambda_3 & \lambda_3 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= (42)(43) \begin{vmatrix} \lambda_6 & \lambda_5 & \lambda_2 \\ \lambda_6 & \lambda_5 & \lambda_3 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = (42)(43) \begin{vmatrix} 0 & 0 & \lambda_2 - \lambda_3 \\ \lambda_6 & \lambda_5 & \lambda_3 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} =$$

$$= -(42)(43)(23)(56),$$

und in ähnlicher Weise findet man die Werte der Uebrigen. Man hat also:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{lll} A_1 = -(42)(43)\ (23)(56), & B_1 = -(52)(53)\ (23)(64), & \\ & C_1 = -(62)(63)\ (23)(45) & \\ A_2 = -(41)(43)\ (31)(56), & B_2 = -(51)(53)\ (31)(64), & \\ & C_2 = -(61)(63)\ (31)(45) & \\ A_3 = -(41)(42)\ (12)(56), & B_3 = -(51)(52)\ (12)(64), & \\ & C_3 = -(61)(62)\ (12)(45) & \end{array}\right\} \quad (7)$$

Zur Berechnung von Δ hat man:

$$\Delta^2 = \begin{vmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} -(42)(43)\,(23)(56) & -(52)(53)\,(23)(64) & -(62)(63)\,(23)(45) \\ -(41)(43)\,(31)(56) & -(51)(53)\,(31)(64) & -(61)(63)\,(31)(45) \\ -(41)(42)\,(12)(56) & -(51)(52)\,(12)(64) & -(61)(62)\,(12)(45) \end{vmatrix}$$

$$= -(23)(31)(12)(56)(64)(45) \begin{vmatrix} (42)(43) & (52)(53) & (62)(63) \\ (41)(43) & (51)(53) & (61)(63) \\ (41)(42) & (51)(52) & (61)(62) \end{vmatrix}$$

$$\Delta^2 = -(23)(31)(12)(56)(64)(45) \cdot (41)(42)(43) \cdot (51)(52)(53) \cdot (61)(62)(63) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \overline{(41)} & \overline{(51)} & \overline{(61)} \\ 1 & 1 & 1 \\ \overline{(42)} & \overline{(52)} & \overline{(62)} \\ 1 & 1 & 1 \\ \overline{(43)} & \overline{(53)} & \overline{(63)} \end{vmatrix}$$

$$= -(23)(31)(12)(56)(64)(45) \cdot \begin{vmatrix} (51)(61) & (41)(61) & (41)(51) \\ (52)(62) & (42)(62) & (42)(52) \\ (53)(63) & (43)(63) & (43)(63) \end{vmatrix}$$

$$= -(23)(31)(12)(56)(64)(45) \cdot \Delta$$

woraus dann:

$$\Delta = -(23)(31)(12)(56)(64)(45) \quad (8)$$

folgt.

Schliesslich hat man nach Gleichung (35) der 7. Nummer für die Coëfficienten der orthogonalen Substitution:

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \frac{(15)(16)}{(45)(46)} \cdot \frac{(42)(43)}{(12)(13)}, & b_1^2 &= \frac{(14)(16)}{(54)(56)} \cdot \frac{(52)(53)}{(12)(13)}, \\ & & c_1^2 &= \frac{(14)(15)}{(64)(65)} \cdot \frac{(62)(63)}{(12)(13)}, \\ a_2^2 &= \frac{(25)(26)}{(45)(46)} \cdot \frac{(41)(43)}{(21)(23)}, & b_2^2 &= \frac{(24)(26)}{(54)(56)} \cdot \frac{(51)(53)}{(21)(23)}, \\ & & c_2^2 &= \frac{(24)(25)}{(64)(65)} \cdot \frac{(61)(63)}{(21)(23)}, \\ a_3^2 &= \frac{(35)(36)}{(45)(46)} \cdot \frac{(41)(42)}{(31)(32)}, & b_3^2 &= \frac{(34)(36)}{(54)(56)} \cdot \frac{(51)(52)}{(31)(32)}, \\ & & c_3^2 &= \frac{(34)(35)}{(64)(65)} \cdot \frac{(61)(62)}{(31)(32)}, \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Setzt man in diesen Gleichungen

$$\lambda_4 = \lambda_1, \quad \lambda_5 = \lambda_2, \quad \lambda_6 = \lambda_3 \qquad (10)$$

so gehen dieselben über in:

$$\left.\begin{aligned} a_1 = 1, \quad b_1 = 0, \quad c_1 = 0 \\ a_2 = 0, \quad b_2 = 1, \quad c_2 = 0 \\ a_3 = 0, \quad b_3 = 0, \quad c_3 = 1 \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

woraus zu ersehen ist, wenn zwischen den 6 Grössen die Beziehungen (10) stattfinden, so fallen die beiden Coordinatensysteme in Eines zusammen.

G.

17. Wenn die aus den Coëfficienten der Substitution (1) der 10. Nummer gebildete Determinante:

$$\begin{vmatrix} bc' & a'b'' & ac'' \\ a''b & a'c & b'c'' \\ a''c' & b''c & ab' \end{vmatrix} \qquad (1)$$

aus dem Grunde verschwindet, weil die Summen ihrer Zeilen einzeln verschwinden, so hat man:

$$\left.\begin{aligned} b\,c' + a''b + a''c' &= 0 \\ a'b'' + a'c + b''c &= 0 \\ a\,c'' + b'c'' + a\,b' &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Digitized by Google

woraus sich:

$$\left.\begin{aligned} a'' &= -\frac{bc'}{b+c'} \\ b'' &= -\frac{ca'}{c+a'} \\ c'' &= -\frac{ab'}{a+b'} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

ergiebt, wodurch die erwähnte Substitution in die folgende übergeht:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= -\frac{bc'}{b+c'}\,\xi' + c\,\eta' + b'\,\zeta' \\ \eta &= c'\,\xi' - \frac{ca'}{c+a'}\,\eta' + a\,\zeta' \\ \zeta &= b\,\xi' + a'\,\eta' - \frac{ab'}{a+b'}\,\zeta' \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Führt man ferner folgende Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} aa' + ac + a'b' &= A \\ bb' + ab + b'c' &= B \\ cc' + bc + a'c' &= C \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so findet man

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= \frac{-aa'A}{(c+a')(a+b')}, & B_1 &= \frac{aB}{a+b'}, & C_1 &= \frac{a'C}{c+a'} \\ A_2 &= \frac{b'A}{a+b'}, & B_2 &= \frac{-bb'B}{(b+c')(a+b')}, & C_2 &= \frac{bC}{b+c'} \\ A_3 &= \frac{cA}{c+a'}, & B_3 &= \frac{c'B}{b+c'}, & C_3 &= \frac{-cc'C}{(b+c')(c+a')} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

ferner ist

$$\begin{aligned} \Delta &= a_1A_1 + a_2A_2 + a_3A_3 \\ &= \frac{bc'}{b+c'} \cdot \frac{aa'A}{(c+a')(a+b')} + c' \cdot \frac{b'A}{a+b'} + b \cdot \frac{cA}{c+a'} \\ &= \frac{ABC}{(b+c')(c+a')(a+b')} \end{aligned}$$

so, dass also

Digitized by Google

$$\Delta = \frac{ABC}{(b+c')\,(c+a')\,(a+b')} \tag{7}$$

ist, man hat also die Werte der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \frac{aa'\,bc'}{BC}, & b_1^2 &= \frac{ca\,(b+c')\,(c+a')}{AC}, \\ & & c_1^2 &= \frac{a'\,b'\,(b+c')\,(a+b')}{AB} \\ a_2^2 &= \frac{b'\,c'\,(b+c')\,(c+a')}{BC}, & b_2^2 &= \frac{bb'\,ca'}{AC}, \\ & & c_2^2 &= \frac{ab\,(c+a')\,(a+b')}{AB} \\ a_3^2 &= \frac{bc\,(b+c')\,(a+b')}{BC}, & b_3^2 &= \frac{c'\,a'\,(c+a')\,(a+b')}{AC}, \\ & & c_3^2 &= \frac{cc'\,ab'}{AB} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

H.

18. Setzt man schliesslich in den vorstehenden Gleichungen

$$a' = b' = c' = 1 \tag{1}$$

wodurch die Werte von A, B, C die folgenden sind:

$$\left.\begin{aligned} A &= 1 + a + ac \\ B &= 1 + b + ab \\ C &= 1 + c + bc \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

und für die fraglichen Coëfficienten hat man:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \frac{ab}{BC}, & b_1^2 &= \frac{ca\,(1+b)\,(1+c)}{AC}, \\ & & c_1^2 &= \frac{(1+a)\,(1+b)}{AB} \\ a_2^2 &= \frac{(1+b)\,(1+c)}{BC}, & b_2^2 &= \frac{bc}{AC}, \\ & & c_2^2 &= \frac{ab\,(1+c)\,(1+a)}{AB} \\ a_3^2 &= \frac{bc\,(1+a)\,(1+b)}{BC}, & b_3^2 &= \frac{(1+c)\,(1+a)}{AC}, \\ & & c_3^2 &= \frac{ca}{AB} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Digitized by Google

Die zwei orthogonalen Systeme fallen zusammen, wenn

$$a = b = c = -1, \tag{4}$$

gesetzt wird.

II. Das Problem der orthogonalen Substitution in der Ebene.

19. Das in der Ueberschrift näher bezeichnete Problem verlangt die Bestimmung der Substitutionen:

$$\left.\begin{aligned} x &= a_1 x' + b_1 y' \\ y &= a_2 x' + b_2 y' \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

welche der identischen Gleichung:

$$x^2 + y^2 \equiv x'^2 + y'^2, \tag{2}$$

genügen, die für die Coëfficienten der Substitution (1) die folgenden Gleichungen liefert:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 + \quad a_2^2 &= 1 \\ b_1^2 + \quad b_2^2 &= 1 \\ a_1 b_1 + a_2 b_2 &= 0 \end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

aus welcher noch die folgenden sich ergeben:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 + \quad b_1^2 &= 1 \\ a_2^2 + \quad b_2^2 &= 1 \\ a_1 a_2 + b_1 b_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \end{vmatrix}^2 = 1 \tag{5}$$

Es werde angenommen, dass

$$\begin{vmatrix} a_1 & b_2 \\ a_1 & b_2 \end{vmatrix} = +1 \tag{6}$$

20. Es werde nun das hier vorliegende ebene Problem in ähnlicher Weise gelöst, als das in I. näher bezeichnete Raum-Problem.

Hat man daher die folgenden beliebigen linearen Substitutionen

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned}\xi &= \alpha_1 \xi' + \beta_1 \eta' \\ \eta &= \alpha_2 \xi' + \beta_2 \eta'\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

deren Determinante Δ nicht verschwinde, so bestimme man l, m, l', m' derartig, wenn

$$\left.\begin{aligned}\xi &= l x, \quad \xi' = l' x' \\ \eta &= m y, \quad \eta' = m' y'\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

dass x, y und x' y' zwei orthogonale Systeme constituiren.

Setzt man die Werte aus (8) in die Substitutionen in (7) ein, so gehen diese über in:

$$\left.\begin{aligned}x &= \alpha_1 \frac{l'}{l} x' + \beta_1 \frac{m'}{l} y' \\ y &= \alpha_2 \frac{l'}{m} x' + \beta_2 \frac{m'}{m} y'\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Substitutionen (9) sind nun orthogonal, wenn die folgenden Bedingungen stattfinden:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1^2 \frac{l'^2}{l^2} + \alpha_2^2 \frac{l'^2}{m^2} &= 1 \\ \beta_1^2 \frac{m'^2}{l^2} + \beta_2^2 \frac{m'^2}{m^2} &= 1 \\ \alpha_1 \beta_1 \frac{1}{l^2} + \alpha_2 \beta_2 \frac{1}{m^2} &= 0\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

aus welchen man findet:

$$\left.\begin{aligned}\frac{l'^2}{l^2} &= + \frac{\beta_2}{\alpha_1 \Delta}, & \frac{l'^2}{m^2} &= - \frac{\beta_1}{\alpha_2 \Delta} \\ \frac{m'^2}{l^2} &= - \frac{\alpha_2}{\beta_1 \Delta}, & \frac{m'^2}{m^2} &= + \frac{\alpha_1}{\beta_2 \Delta}\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Man erhält daher durch Vergleichung von (11) mit (1) für die Coëfficienten der orthogonalen Substitutionen die folgenden Werte:

$$\left.\begin{aligned}a_1^2 &= + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\Delta}, & b_1^2 &= - \frac{\alpha_2 \beta_1}{\Delta} \\ a_2^2 &= - \frac{\alpha_2 \beta_1}{\Delta}, & b_2^2 &= + \frac{\alpha_1 \beta_2}{\Delta}\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Digitized by Google

21. In den vorstehenden Formeln sind nun die Werte der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten durch die vier ganz beliebigen Grössen $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ ausgedrückt, was mit dem aus den Gleichungen (3) zu erschliessenden Ergebniss, dass sich diese Coëfficienten durch *einen* variablen Parameter ausdrücken lassen, im offenbaren Widerspruch zu stehen scheint, welcher durch die folgenden Ueberlegungen leicht behoben wird:

Setzt man in den Formeln (12) für den gemeinschaftlichen Nenner Δ seinen Wert ein, so sieht man, dass in den erwähnten Formeln die Grössen $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ nur in den folgenden Verbindungen auftreten

$$\alpha_1\beta_2, \quad \alpha_2\beta_1;$$

setzt man daher

$$+\alpha_1\beta_2 = p, \quad -\alpha_2\beta_1 = q \Big\} \tag{13}$$

so gehen die Formeln (12) in die folgenden über:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \frac{p}{p+q} & b_1^2 &= \frac{q}{p+q} \\ a_2^2 &= \frac{q}{p+q} & b_2^2 &= \frac{p}{p+q} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

in welchen rechter Hand die Grössen in den Zählern, als gemeinschaftlichen Nenner homogen eingehen, weshalb die Grössen p und q als mit einem variablen Parameter æquivalent zu betrachten sind.

22. Es ergeben sich nun in leichtester Weise die bekannten Darstellungen aus den Formeln (12), oder (14).

a) Für $p = \cos^2\vartheta$, $q = \sin^2\vartheta$

wird

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \cos^2\vartheta, & b_1^2 &= \sin^2\vartheta \\ a_2^2 &= \sin^2\vartheta, & b_2^2 &= \cos^2\vartheta \end{aligned}\right| \tag{15}$$

b) Für

$$p = \frac{(1-a^2)^2}{(1+a^2)^2}, \qquad q = \frac{4a^2}{(1+a^2)^2}$$

findet man:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= \frac{(1-a^2)^2}{(1+a^2)^2}, & b_1^2 &= \frac{4a^2}{(1+a^2)^2} \\ a_2^2 &= \frac{4a^2}{(1+a^2)^2}, & b_2^2 &= \frac{(1-a^2)^2}{(1+a^2)^2} \end{aligned}\right| \tag{16}$$

* Baltzer: Theorie u. Anw. d. Determinanten 5. Auflage p. 193,

Digitized by Google

c) Schliesslich ergiebt sich aus (12), wenn man daselbst:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \lambda_3 - \lambda_1, & \beta_1 &= \lambda_4 - \lambda_1 \\ a_2 &= \lambda_3 - \lambda_2, & \beta_2 &= \lambda_4 - \lambda_2 \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

setzt

$$\Delta = \begin{vmatrix} \lambda_3 - \lambda_1 & \lambda_4 - \lambda_1 \\ \lambda_3 - \lambda_2 & \lambda_4 - \lambda_2 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \lambda_3 - \lambda_4 & \lambda_4 - \lambda_1 \\ \lambda_3 - \lambda_4 & \lambda_4 - \lambda_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_3 - \lambda_4 & \lambda_4 - \lambda_2 \\ 0 & \lambda_1 - \lambda_2 \end{vmatrix}$$

$$\Delta = (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4), \tag{18}$$

und somit:

$$\left.\begin{aligned} a_1^2 &= +\frac{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)}, & b_1^2 &= -\frac{(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} \\ a_2^2 &= -\frac{(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)}, & b_2^2 &= +\frac{(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_2)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_4)} \end{aligned}\right\}^* \tag{19}$$

III. Das Problem der orthogonalen Substitution für mehr, als drei Variablen.

23. Man kann leicht auf die Idee kommen, dass das hier in den Fällen von drei und zwei Variablen zur Berechnung orthogonaler Substitutions-Coëfficienten benützte Verfahren auch dann noch angewandt werden könne, wenn die Anzahl der Variablen grösser, als drei ist. Dass dies aber nicht möglich ist, soll in dem Fall von vier Variablen nachgewiesen werden.

Geht man nun von den ganz beliebigen linearen Sustitutionen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= a_1 \xi' + \beta_1 \eta' + \gamma_1 \zeta' + \delta_1 \pi' \\ \eta &= a_2 \xi' + \beta_2 \eta' + \gamma_2 \zeta' + \delta_2 \pi' \\ \zeta &= a_3 \xi' + \beta_3 \eta' + \gamma_3 \zeta' + \delta_3 \pi' \\ \pi &= a_4 \xi' + \beta_4 \eta' + \gamma_4 \zeta' + \delta_4 \pi' \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

aus, deren Determinante Δ nicht verschwinde und sucht wieder die Grössen $l, m, n, q, l', m', n', q'$ derartig zu bestimmen, dass wenn man in (1)

---

* Hesse: Vorlesungen a. d. anal. Geom. d. geraden Linie, d. Punktes etc. 2. Auflage p. 122.

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned} \xi &= lx\,, & \xi' &= l'x' \\ \eta &= my\,, & \eta' &= m'y' \\ \zeta &= nz\,, & \zeta' &= n'z' \\ \pi &= qp\,, & \pi' &= q'p' \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

setzt, die Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 + p^2 \equiv x'^2 + y'^2 + z'^2 + p'^2 \qquad (3)$$

identisch erfüllt werde. Es gehen nun die Gleichungen (1) den Gleichungen (2) zufolge in die folgenden über:

$$\left.\begin{aligned} x &= \alpha_1 \frac{l'}{l} x' + \beta_1 \frac{m'}{l} y' + \gamma_1 \frac{n'}{l} z' + \delta_1 \frac{q'}{l} p' \\ y &= \alpha_2 \frac{l'}{m} x' + \beta_2 \frac{m'}{m} y' + \gamma_2 \frac{n'}{m} z' + \delta_2 \frac{q'}{m} p' \\ z &= \alpha_3 \frac{l'}{n} x' + \beta_3 \frac{m'}{n} y' + \gamma_3 \frac{n'}{n} z' + \delta_3 \frac{q'}{n} p' \\ p &= \alpha_4 \frac{l'}{q} x' + \beta_4 \frac{m'}{q} y' + \gamma_4 \frac{n'}{q} z' + \delta_4 \frac{q'}{q} p' \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

und aus der Identität (3) folgen nun die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^2 \frac{l'^2}{l^2} + \alpha_2^2 \frac{l'^2}{m^2} + \alpha_3^2 \frac{l'^2}{n^2} + \alpha_4^2 \frac{l'^2}{q^2} &= 1 \\ \beta_1^2 \frac{m'^2}{l^2} + \beta_2^2 \frac{m'^2}{m^2} + \beta_3^2 \frac{m'^2}{n^2} + \beta_4^2 \frac{m'^2}{q^2} &= 1 \\ \gamma_1^2 \frac{n'^2}{l^2} + \gamma_2^2 \frac{n'^2}{m^2} + \gamma_3^2 \frac{n'^2}{n^2} + \gamma_4^2 \frac{n'^2}{q^2} &= 1 \\ \delta_1^2 \frac{q'^2}{l^2} + \delta_2^2 \frac{q'^2}{m^2} + \delta_3^2 \frac{q'^2}{n^2} + \delta_4^2 \frac{q'^2}{q^2} &= 1 \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1\beta_1 \frac{1}{l^2} + \alpha_2\beta_2 \frac{1}{m^2} + \alpha_3\beta_3 \frac{1}{n^2} + \alpha_4\beta_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \\ \alpha_1\gamma_1 \frac{1}{l^2} + \alpha_2\gamma_2 \frac{1}{m^2} + \alpha_3\gamma_3 \frac{1}{n^2} + \alpha_4\gamma_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \\ \alpha_1\delta_1 \frac{1}{l^2} + \alpha_2\delta_2 \frac{1}{m^2} + \alpha_3\delta_3 \frac{1}{n^2} + \alpha_4\delta_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \\ \beta_1\gamma_1 \frac{1}{l^2} + \beta_2\gamma_2 \frac{1}{m^2} + \beta_3\gamma_3 \frac{1}{n^2} + \beta_4\gamma_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \\ \beta_1\delta_1 \frac{1}{l^2} + \beta_2\delta_2 \frac{1}{m^2} + \beta_3\delta_3 \frac{1}{n^2} + \beta_4\delta_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \\ \gamma_1\delta_1 \frac{1}{l^2} + \gamma_2\delta_2 \frac{1}{m^2} + \gamma_3\delta_3 \frac{1}{n^2} + \gamma_4\delta_4 \frac{1}{q^2} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Digitized by Google

Aus den Gleichungen (6) folgt nun, dass die fünfzehn Determinanten der folgenden Matrix:

$$\begin{array}{cccc} \alpha_1\beta_1 & \alpha_2\beta_2 & \alpha_3\beta_3 & \alpha_4\beta_4 \\ \alpha_1\gamma_1 & \alpha_2\gamma_2 & \alpha_3\gamma_3 & \alpha_4\gamma_4 \\ \alpha_1\delta_1 & \alpha_2\delta_2 & \alpha_3\delta_3 & \alpha_4\delta_4 \\ \beta_1\gamma_1 & \beta_2\gamma_2 & \beta_3\gamma_3 & \beta_4\gamma_4 \\ \beta_1\delta_1 & \beta_2\delta_2 & \beta_3\delta_3 & \beta_4\delta_4 \\ \gamma_1\delta_1 & \gamma_2\delta_2 & \gamma_3\delta_3 & \gamma_4\delta_4 \end{array} \qquad (7)$$

einzeln verschwinden müssen, was nun die sechzehn Grössen α, β, γ, δ derartig beschränken würde, dass unter denselben nur noch *eine* willkürlich gewählt werden könnte und somit die Coëfficienten $a_1, b_1, \ldots d_4$ nur durch *einen* willkürlichen Parameter ausgedrückt werden könnten, was ein offenbarer Widerspruch ist. Man könnte nun glauben, dass da die 15 Determinanten der Matrix (7) nicht alle unabhängig von einander sind und sich durch neun bestimmte die übrigen 7 ausdrücken lassen, was aus einem von Herrn STERN* bewiesenen allgemeinen Satz unmittelbar folgt: aber die Art und Weise, wie die sieben durch die 9 gegebenen Determinanten ausgedrückt werden, ist eine derartige, dass in dem Falle, wenn die 9 gegebenen Determinanten verschwinden, die den Zusammenhang mit den noch übrigen 7 ausdrückenden sieben Gleichungen alle identisch werden.

* STERN: Ueber die Bestimmung der Constanten in der Variationsrechnung 4. Nummer (Abh. d. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen Bd. XIII).

Digitized by Google

21.

ÜBER DIE PARTIELLEN DIFFERENTIALGLEICHUNGEN ZWEITER ORDNUNG BEI DER VARIATION DOPPELTER INTEGRALE.

Von JOSEF KÜRSCHÁK.

SUPPLEHENT AM KATH. OBERGYMNASIUM IN ROSENAU.

(Erste Mitteilung.)

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom o. M. *Julius König*.

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 297—307.

Bei der Variation des einfachen Integrals

$$\int V(x, y, y')\, dx$$

hat man zur Bestimmung des extremen Wertes eine totale Differentialgleichung zweiter Ordnung zu integriren. Diese Operation vereinfacht sich dadurch, dass nach der Kenntniss eines ersten Integrals das andere sich durch blosse Quadratur ergiebt.

Das Problem lässt sich mannigfaltig verallgemeinern. Die Variation der Integrale mit *mehreren unbestimmten Functionen* führt zur wichtigen Theorie der HAMILTON'schen Systeme. Nicht unbedeutender scheint es durch *Vermehrung der unabhängigen Variablen* auf mehrfache Integrale zu übergehen. Aber schon im einfachsten Falle des doppelten Integrals:

$$\iint V(x, y, z, p, q)\, dx \,.\, dy$$

sind bisher von der partiellen Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial p^2} r + 2\frac{\partial^2 V}{\partial p\, \partial q} s + \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} t + \frac{\partial^2 V}{\partial x\, \partial p} + \frac{\partial^2 V}{\partial y\, \partial q} + \\ + \frac{\partial^2 V}{\partial z\, \partial p} p + \frac{\partial^2 V}{\partial z\, \partial q} q - \frac{\partial V}{\partial z} = 0 \end{aligned}\right\}, \quad (1)$$

Digitized by Google

die nun zu lösen ist, nur ganz specielle Unterclassen untersucht worden. Selbst von diesen Untersuchungen wurden ganz wichtige nicht blos zum Zwecke der Entwickelung des Variationscalculs angestellt.

Ist es gestattet ganz *indirviduelle* Fälle zu beseitigen, wie z. B. das Problem der minimalen Flächen, oder die Gleichung

$$s = F(z),$$

so habe ich nur der Resultate über zwei umfangreichere Unterclassen zu gedenken.

Herr JULIUS VÁLYI dissertirte zur Erlangung der Doctorwürde * darüber: wann und mit welchen Vereinfachungen die Lösung nach der MONGE'schen Methode erreichbar sei, wenn V blos die Variablen p und q enthält. Die Fragen sind sehr speciell, die Resultate aber von allgemeinerer Bedeutung. Seine Bedingungsgleichung, Antwort auf die erste Frage, gehört stets ohne aller Aenderung zu den notwendigen Bedingungen, ungeachtet wie V von x, y, z abhängt. Treten auch sie in V auf, so besteht alle Aenderung darin, dass man noch weitere Bedingungsgleichungen hat, die in VÁLYI's Fall zu Identitäten werden. Weiters gelingt es ihm die ersten Integrale *im Allgemeinen* fertig anzugeben (ausnahmsweise jedoch nur auf Quadratur zurückführen). Seine Ausdrücke hören auf erste Integrale zu sein, sobald in V auch x, y, z auftreten, aber sie bleiben Lösungen der ersten Gleichung des Systems, das ich später mit S bezeichnen werde.

Nicht im Interesse des Variationcalculs entstanden die Untersuchungen von LAPLACE ** über die in s, p, q und z linearen partiellen Differential-Gleichungen.

Die Gleichung

$$s + Pp + Qq + Nz + M = 0$$

wo P, Q, N und M blos x und y enthaltende Ausdrücke sind, kann im Allgemeinen nicht immer — multiplicirt mit einem passenden Factoren — auf die Form (1) gebracht werden. Die Bedingung dazu ist

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial Q}{\partial y}.$$

* Klausenburg 1880 (Ungarisch.)

** Histoire de l'Académie des Sciences 1773.

Digitized by Google

In der That, unterscheidet sich die LAPLACE'sche Gleichung von (1) nur durch den Factor 2ρ, so ist

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} = 0 \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q} = \rho \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} = 0,$$

also

$$\frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{\partial \rho}{\partial q} = 0,$$

d. h. ρ enthält weder p noch q.

Es ist darum

$$V = \rho pq + \sigma,$$

wo σ eine lineare Function von p und q ist, also

$$\sigma = Ap + Bq - C,$$

deren Coëfficienten, ebenso wie ρ selbst, noch näher zu bestimmende Functionen von x, y und z sind.

Man hat

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \rho q + A \qquad \frac{\partial V}{\partial q} = \rho p + B$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} p + \frac{\partial V}{\partial q} q - V = \rho pq + C$$

$$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial p} + \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial q} + \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial p} p + \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial q} q - \frac{\partial V}{\partial z} =\right]$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} pq + \frac{\partial \rho}{\partial y} p + \frac{\partial \rho}{\partial x} q + \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} =$$

$$= 2\rho (Pp + Qq + Nz + M)$$

Diese Gleichung zerfällt in folgende vier Gleichungen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial \rho}{\partial y} = 2\rho P \qquad \frac{\partial \rho}{\partial x} = 2\rho Q$$

$$\frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} = 2\rho (Nz + M).$$

Es kann aber ρ den ersten drei Gleichungen nur dann genügen, wenn:

Digitized by Google

$$\left| \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{\partial^2 \log \rho}{\partial x \partial y} \\ \end{matrix} \right| = \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial Q}{\partial y}.$$

Dann aber ist

$$\tfrac{1}{2} \log \rho = \int (Q\,dx + P\,dy)$$

und auch die vierte Gleichung kann man befriedigen [1], z. B.

$$\sigma = - \rho (Nz^2 + 2Mz + L).$$

Bei der Integrationsmethode von LAPLACE sind zwei Reihen von Transformationen zu versuchen. Im Falle des Variationscalculs ist es gleichgiltig welche Reihe man wählt; führt von der einen Reihe die n-te Substitution zum Ziele, so ist es ganz so der Fall in der anderen Reihe.

Wichtig ist eine Bemerkung von Herrn DARBOUX [2], die sich mit Hilfe des Begriffes der höheren ersten Integrale, wie er von Herrn KÖNIG eingeführt ist, ganz einfach ausdrücken lässt. Bedarf man bei der Methode von LAPLACE n Transformationen, so lässt sich die Gleichung mittels erster Integrale n-ter Gattung lösen (= hat nach der KOWALEWSKY'schen Transformation ein erstes Integral mit 2 willkürlichen Constanten), aber nicht mit niedereren. Kann man die allgemeine Lösung mit den LAPLACE'schen Substitutionen nicht gewinnen, dann kann man sie auch mit ersten Integralen nicht,

Diese Bemerkung gilt natürlich für jede Gleichung, die man auf die LAPLACE'sche zurückführen kann, indem statt x und y irgendwelche Functionen derselben als unabhängige Variable eingeführt werden. Angewendet auf die EULER'sche Gleichung [3]

$$r - a^2 t + \frac{b}{x} z = 0,$$

die ebenfalls von der Form (1) ist, lautet die Bemerkung:

Ist

$$b = - n(n+1),$$

---

[1] Aehnliches gilt, wenn statt der linearen Function $Nz + M$ eine beliebige steht. Ueber diese verallgemeinerte LAPLACE'sche Gleichung siehe: IMSCHENETSKY. Etude sur les méthodes d'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre d'une fonction de deux variables indépendantes. 9. §. (Grunert Archiv LIV. 1872.)

[2] Annales de l'École Normale. T. VII. 1870.

[3] Miscellanea Taurinensia T. VII.

Digitized by Google

wo n eine positive ganze Zahl ist, so ist die Gleichung mit ersten Integralen n-ter Gattung lösbar, mit niedereren nicht; in jedem anderen Falle mit gar keinen.

Siehe hievon zwei wichtige Ergebnisse:

1. Die Differentialgleichung (1) ist nicht immer mit ersten Integralen lösbar.

2. Teilt man jene partiellen Differentialgleichungen II. Ordnung die mit *ersten Integralen* lösbar sind, in Classen nach der Gattung ihrer niedrigsten ersten Integralen mit *zwei beliebigen Constanten:* so entsprechen jeder Gattungzahl auch Gleichungen des Variationscalculs.

Für die Gleichung

$$s = z\lambda(x, y)$$

hat sogar Herr MOUTARD* die allgemeinste Form von λ angegeben, damit die Gleichung mit ersten Integralen n-ter Gattung lösbar sei.

Die Resultate der angeführten Untersuchungen nach Kräften zu verallgemeinern ist mein Bestreben in meinen Mitteilungen.

Die Integration, wenn die Wurzeln der charakteristischen Gleichung einander gleich sind.

1. Verschwindet bei der Variation des einfachen Integrals

$$\int V(x, y, y')dx$$

der zweite Differentialquotient von V nach y', so ist die Gleichung, mittels der man den extremen Wert zu bestimmen hat, von y'' und y' unabhängig. Man hat statt einer Differentialgleichung eine gewöhnliche, mitunter auch einen Widerspruch oder eine Identität, beides Zeichen der Unmöglichkeit eines extremen Wertes.

Nimmt man als Verallgemeinerung des zweiten Differentialquotienten die HESSE'sche Determinante, so ist bei dem doppelten Integrale

$$\iint V(x, y, z, p, q)\, dx\, dy$$

der Fall als analog zu betrachten, wenn

* Journal de l'École Polytechnique. T. XXVII. 1878.

Digitized by Google

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial q}\right)^2 = 0.$$

Jedoch nur wenn

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial q} = \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} = 0,$$

hat man keine Differentialgleichung, sonst aber hat unsere Beschränkung für die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}r + 2\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial q}s + \frac{\partial^2 V}{\partial q^2}t + \frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial p} + \frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial q} + \\ + \frac{\partial^2 V}{\partial z\,\partial p}p + \frac{\partial^2 V}{\partial z\,\partial q}q - \frac{\partial V}{\partial z} = 0\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

nichts Anderes zu bedeuten, als dass die Wurzeln ihrer *charakteristischen Gleichung*, nämlich der Gleichung

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\mu^2 + 2\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial q}\mu + \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} = 0,$$

einander gleich sind.

Gemäss einer Bemerkung des Herrn M. Lévy in den «Comptes rendus» (1872. nov. pag. 1094) ist dies bei jeder partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung mit zwei unabhängigen Variablen genügend, damit sie mit totalen Differentialgleichungen lösbar sei, und Herr Vályi bewies von der Gleichung bei der Variation von

$$\iint V(p, q)\,dx\,dy,$$

dass zur Integration sogar die ersten Integrale im engeren Sinne genügen. (Methode von Monge.) Sein Resultat bleibt giltig, wenn V auch x, y und z enthält.

Im Falle, der zu untersuchen ist, kann höchstens einer der Differentialquotienten $\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}$ und $\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}$ verschwinden, sonst hätte man in Folge von

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p\,\partial q} = \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}} = 0$$

Digitized by Google

gar keine Differentialgleichung. Die Bezeichnung kann immer so gewählt verden, dass $\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}$ von 0 verschieden sei.

2. Erstes Integral — im engeren Sinne — ist eine Differentialgleichung

$$u(x, y, z, p, q) = \text{const.}$$

deren jede Lösung auch die gegebene Differentialgleichung II. 0. befriedigt.

Die ersten Integrale von (1) sind die gemeinsamen Lösungen folgenden Systems von partiellen Differentialgleichungen:

$$S\begin{cases}\mu u_p + u_q = 0\\ \frac{\partial^2 V}{\partial p^2}(u_x + p u_z) + \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q}(u_y + q u_z) - U u_p = 0\end{cases}$$

(mit der Beschränkung, dass in u die Variable p wirklich enthalten sei.)

Es ist hier μ die einzige Wurzel der charakteristischen Gleichung, und zugleich der folgenden zweien:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}\mu + \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q} = 0 \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q}\mu + \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} = 0,$$

weiters ist:

$$U = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial q} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial V}{\partial p}p + \frac{\partial V}{\partial q}q - V\right),$$

endlich sind u_x, u_y etc. Differentialquotienten von u nach dem Index genommen.

Die Integration von S wird nicht einfacher, aber doch übersichtlicher durch die Kenntniss der allgemeinen Lösung der ersten Gleichung. Es sind x, y und z drei unabhängige Lösungen, und eine vierte von p abhängige lässt sich auch ohne Mühe angeben. Mit Herrn Vályi kann man

$$\omega = \frac{\partial V}{\partial p}$$

wählen.

Ich schlage vor

$$\omega = \frac{\partial V}{\partial p}y - \frac{\partial V}{\partial q}x$$

oder, wenn

Digitized by Google

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} y - \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q} x = 0,$$

dann

$$\omega = px + qy.$$

Die erstere Wahl hat den Vorteil, dass ω niemals solche Variable enthält, die nicht schon in V vorkommen. Meine Ausdrücke dagegen bleiben invariant, wenn statt x und y als neue unabhängige Variable deren homogene lineare Functionen eingeführt werden.

Die allgemeine Lösung der ersten Gleichung von S ist eine beliebige Function von x, y, z und ω.

Nun sollen statt x, y, z, p und q die Variablen x, y, z, ω und q eingeführt werden.

Die Grössen

$$\frac{\partial V}{\partial p}, \qquad \frac{\partial V}{\partial q}, \qquad \frac{\partial V}{\partial p} p + \frac{\partial V}{\partial q} q - V$$

genügen sämmtlich der ersten Gleichung von S, enthalten also nach der Transformation q nicht mehr.

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \varphi(x, y, z, \omega): \qquad \frac{\partial V}{\partial q} = \psi(x, y, z, \omega);$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} p + \frac{\partial V}{\partial q} q - V = \chi(x, y, z, \omega);$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial p}: \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q} = \frac{\partial \psi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial p};$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p^2} p + \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial q} q = \frac{\partial \chi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial p};$$

$$U = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z} + \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial z}.$$

Werden die Differentialquotienten von u nach den neuen Variablen mit horizontalen Linien unterschieden, so sind:

$$u_x = \bar{u}_x + \bar{u}_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x}, \quad u_y = \bar{u}_y + \bar{u}_\omega \frac{\partial \omega}{\partial y}, \quad u_z = \bar{u}_z + \bar{u}_\omega \frac{\partial \omega}{\partial z},$$

$$u_p = \bar{u}_\omega \frac{\partial \omega}{\partial p}, \qquad u_q = \bar{u}_q + \bar{u}_\omega \frac{\partial \omega}{\partial q}.$$

Digitized by Google

Und das System S lautet dann:

$$\begin{cases} \bar{u}_q = 0 \\ \dfrac{\partial \omega}{\partial p}\left[\dfrac{\partial \varphi}{\partial \omega}\bar{u}_x + \dfrac{\partial \psi}{\partial \omega}\bar{u}_y + \dfrac{\partial \chi}{\partial \omega}\bar{u}_z - \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} + \dfrac{\partial \psi}{\partial y} + \dfrac{\partial \chi}{\partial z}\right)\bar{u}_\omega\right] = 0. \end{cases}$$

Nun ist es evident, dass S *drei unabhängige Lösungen hat, nämlich die der Gleichung:*

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}u_x + \frac{\partial \psi}{\partial \omega}u_y + \frac{\partial \chi}{\partial \omega}u_z - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z}\right)u_\omega = 0. \qquad (2)$$

(Die Unterscheidung durch Linien scheint hier überflüssig.)

Dies genügt bekanntlich, um die allgemeine Lösung von (1) mit der Methode von MONGE erreichen zu können.

3. *Aus zwei ersten Integralen ergibt sich das dritte durch Quadratur.*

Die Gleichung (2) hat nämlich zum JACOBI'schen Multiplicatoren: 1.

Aus drei ersten Integralen ergiebt sich die allgemeine Lösung ohne Integration.

Dies gilt von jeder AMPÈRE'schen Gleichung in der das Glied mit

$$rt - s^2$$

nicht fehlt, und deren S System 3 unabhängige Lösungen hat: u_1, u_2, u_3*.

Bei den linearen Gleichungen von MONGE aber sind die Gleichungen

$$u_1 = a \qquad u_2 = b \qquad u_3 = c$$

in den Variablen z, p und q nicht unabhängig, man kann jedoch dem Uebelstande abhelfen durch die Berührungstransformation von AMPÈRE:

$$X = x \qquad Y = q \qquad Z = z - qy \qquad P = p \qquad Q = y,$$

Wir erkannten bisher:

Wenn die partielle Differentialgleichung (1), die bei der Variation doppelter Integrale zu lösen ist, eine charakteristische

* IMSCHENETSKY. l. c. 13. §.

Digitized by Google

Gleichung mit gleichen Wurzeln hat, so ist sie nach der Methode von Monge lösbar, und zwar nach Kenntniss zweier ersten Integrale mittels einer einzigen Quadratur.

4. Es hat weitere Vereinfachungen zur Folge, wenn in V irgendwelche Variable fehlen, nur hat man dann auch ω entsprechend zu wählen $\left(\text{z. B. } \omega = \frac{\partial V}{\partial p}\right)$.

Kommt in V (und ω) z. B. z nicht vor, dann hat die Gleichung (z) zwei von z unabhängige Lösungen, nämlich die von

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \omega} u_x + \frac{\partial \psi}{\partial \omega} u_y - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y}\right) u_\omega = 0.$$

Auch von dieser Gleichung kennt man den Multiplicatoren: 1. Also ergiebt sich aus einer Lösung die andere durch Quadratur.

Ist V ausserdem z. B. auch von y unabhängig, dann kann man die erste Lösung fertig angeben:

φ, oder wenn dies x nicht enthält, dann ω. Enthält endlich V nichts als p und q, so braucht man überhaupt keine Integration. Ein erstes Integral ist ω. Zwei andere sind von der Form

$$Ax + By + Cz,$$

wo die Coëfficienten der einzigen Bedingung unterworfen sind:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \omega} A + \frac{\partial \psi}{\partial \omega} B + \frac{\partial \chi}{\partial \omega} C = 0.$$

5. Trotz aller dieser Vereinfachungen kann es mitunter zweckmässiger sein statt der Methode von Monge sich höherer ersten Integrale zu bedienen.*

Erstes Integral $(n-1)$-ter Gattung von

$$r + f(x, y, z, p, q, s, t) = 0$$

ist jede Differentialgleichung n-ter Ordnung

$$u(x, y, z, p, q, s, t, \ldots p_{1,k-1}, p_{0,k}, \ldots p_{1,n-1}, p_{0,n}) = \text{const.}$$

wenn sie nach x keine wiederholten Differentiationen enthält, von $p_{1,n-1}$ nicht unabhängig ist, und ihre linke Seite folgendem Systeme genügt:

* Siehe die Preisschrift von König in: Math. Annalen. B. XXIV.

Digitized by Google

$$S^{(n)}\begin{cases} \mu u_{p_{1,n-1}} + u_{p_{0,n}} = 0 \\ \left(\frac{du}{dx}\right) + \left(\mu + \frac{\partial f}{\partial s}\right)\left(\frac{du}{dy}\right) - \left(\frac{d^{n-1}f}{dy^{n-1}}\right) u_{p_{1,n-1}} = 0. \end{cases}$$

Es ist hier

$$p_{1,k-1} = \frac{d^k z}{dx\, dy^{k-1}} \qquad p_{0,k} = \frac{d^k z}{dy^k};$$

μ ist eine beliebige Wurzel der charakteristischen Gleichung

$$\mu^2 + \frac{\partial f}{\partial s}\mu + \frac{\partial f}{\partial t} = 0;$$

die u mit den Indices bedeuten wie vorher Differentialquotienten; endlich sind die eingeklammerten Differentialquotienten *totale* bis auf die Glieder mit den $(n+1)$-ten Differentialquotienten von z.

$$\left(\frac{du}{dx}\right) = u_x + pu_z - fu_p + su_q + \ldots - \frac{d^{k-1}f}{dy^{k-1}} u_{p_{1,k-1}} + p_{1,k} u_{p_{0,k}} + \ldots - \frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} u_{p_{1,n-2}} + p_{1,n-1} u_{p_{0,n-1}},$$

$$\left(\frac{du}{dy}\right) = u_y + qu_z + su_p + tu_q + \ldots + p_{1,k} u_{p_{1,k-1}} + p_{0,k+1} u_{p_{0,k}} + \ldots + p_{1,n-1} u_{p_{1,n-2}} + p_{0,n} u_{p_{0,n-1}},$$

$$\left(\frac{d^{n-1}f}{dy^{n-1}}\right) = \frac{d^{n-1}f}{dy^{n-1}} - p_{1,n}\frac{\partial}{\partial p_{1,n-1}}\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} - p_{0,n+1}\frac{\partial}{\partial p_{0,n}}\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} = \frac{d^{n-1}f}{dy^{n-1}} - p_{1,n}\frac{\partial f}{\partial s} - p_{0,n+1}\frac{\partial f}{\partial t},$$

es ist nämlich

$$\frac{\partial}{\partial p_{1,n-1}}\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} = \frac{\partial}{\partial p_{1,n-2}}\frac{d^{n-3}f}{dy^{n-3}} = \ldots = \frac{\partial}{\partial p_{1,2}}\frac{df}{dy} = \frac{\partial f}{\partial s}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_{0,n}}\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} = \frac{\partial}{\partial p_{0,n-1}}\frac{d^{n-3}f}{dy^{n-3}} = \ldots = \frac{\partial}{\partial p_{0,3}}\frac{df}{dy} = \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Digitized by Google

6. Zur allgemeinen Lösung sind bekanntlich zwei erste Integrale gleicher Gattung notwendig, die demselben μ entsprechen (nämlich wenn die Wurzeln der charakteristischen Gleichung von einander verschieden sind). Aber man bemerkte nicht, dass aus zwei Integralen verschiedener Gattung (mit der Beschränkung, dass sie demselben μ angehören) immer zwei solche von derselben Gattung ableitbar sind.

Das Verfahren beruht darauf, dass *jede Lösung eines beliebigen Systems S auch jedem höheren Systeme genügt* (mit demselben μ). Gilt dies, so kann man von zwei bekannten ersten Integralen dasjenige von höherer Gattung behalten, dasjenige aber von niedererer Gattung durch der Summe beider ersetzen.

Es ist nur zu beweisen, dass jede Lösung von $S^{(n-1)}$ auch dem Systeme $S^{(n)}$ genügt. Dabei schliesse ich in doppelte Klammern die totalen Differentialquotienten, wenn ich ausser den $(n+1)$-ten Differentialquotienten von z, auch die n-ten weglasse.

$$\left(\frac{du}{dx}\right) = \left(\left(\frac{du}{dx}\right)\right) - \frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}} u_{p_{1,n-2}} + p_{1,n-1}\, u_{p_{0,n-1}}$$

$$= \left(\left(\frac{du}{dx}\right)\right) - \left(\left(\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}}\right)\right) u_{p_{1,n-2}} - \left(\frac{\partial f}{\partial s} p_{1,n-1} + \frac{\partial f}{\partial t} p_{0,n}\right) u_{p_{1,n-2}} +$$

$$+ p_{1,n-1}\, u_{p_{0,n-1}} = \left(\left(\frac{du}{dx}\right)\right) - \left(\left(\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}}\right)\right) u_{p_{1,n-2}} +$$

$$+ \left[- \frac{\partial f}{\partial s} p_{1,n-1} + \mu \left(\mu + \frac{\partial f}{\partial s}\right) p_{0,n} \right] u_{p_{1,n-2}} + p_{1,n-1}\, u_{p_{0,n-1}},$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) = \left(\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)\right) + p_{1,n-1}\, u_{p_{1,n-2}} + p_{0,n}\, u_{p_{0,n-1}}.$$

$$S^{(n)} \begin{cases} \mu\, u_{p_{1,n-1}} + u_{p_{0,n}} = 0 \\ \left[\left(\left(\frac{du}{dx}\right)\right) + \left(\mu + \frac{\partial f}{\partial s}\right)\left(\left(\frac{du}{dy}\right)\right) - \left(\left(\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}}\right)\right) u_{p_{1,n-2}}\right] + \\ + \left[p_{1,n-1} + \left(\mu + \frac{\partial f}{\partial s}\right) p_{0,n} \right]\left(\mu\, u_{p_{1,n-2}} + u_{p_{0,n-1}}\right) - \\ \qquad - \left(\frac{d^{n-1}f}{dy^{n-1}}\right) u_{p_{1,n-1}} = 0 \end{cases}$$

Digitized by Google

An dieser Form von $S^{(n)}$ ist obige Behauptung evident, da

$$S^{(n-1)}\begin{cases}\mu u_{p_{1,n-2}} + u_{p_{0,n-1}} = 0\\ \left(\left(\frac{du}{dx}\right)\right) + \left(\mu + \frac{\partial f}{\partial s}\right)\left(\left(\frac{du}{dy}\right)\right) - \left(\left(\frac{d^{n-2}f}{dy^{n-2}}\right)\right) u_{p_{1,n-2}} = 0.\end{cases}$$

Wie weit sich die Ergebnisse über die Methode von MONGE auf die ersten Integrale höherer Gattung übertragen lassen, soll in einer nächsten Mitteilung erforscht werden.

Digitized by Google

22.

ÜBER EINE NEUE AUFGABE DER PHYTOCHEMIE.

Gelesen in der Sitzung der Akademie vom 18. März 1889,

von M. BALLÓ,

C. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AN DER COMMUNAL-OBERREALSCHULE IM IV. BEZIRKE BUDAPESTS, HAUPTSTÄDTISCHER CHEMIKER.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 159—169.

Vor etwa 60 Jahren wurde die erste, im lebenden Organismus vorkommende chemische Verbindung dargestellt. Diese epochale Entdeckung WÖHLER's lieferte den Beweis, dass die im lebenden Organismus wirkenden chemischen Kräfte sich von denjenigen Kräften, die dem Chemiker sonst zur Verfügung stehen, nicht unterscheiden, und dass demnach die künstliche Darstellung der in den Organismen vorkommenden Substanzen nicht zu den Unmöglichkeiten gehört.

WÖHLER's Entdeckung folgten nur nach längerer Zeit andere ähnliche; aber jede neue Synthese bildete einen Glanzpunkt in der Entwicklungsgeschichte der Chemie. Als solche dürfen wir mit Recht die Synthese des Alizarins, Vanillins, Indogotins u. s. w. bezeichnen. Die Chemie konnte bereits zur synthetischen Darstellung der complicirteren Pfianzenproducte schreiten und die Untersuchungen BUTLEROW's BAEYER's, CAMIS', v. THAN's, O. LOEW's u. s. w., vorzüglich aber jene E. FISCHER's bewiesen, dass auch die Darstellung der Zuckerarten nicht mehr ausser dem Bereiche der heutigen Wissenschaft steht.

Und so können wir wahrlich nicht mehr daran zweifeln, dass der Mensch, früher oder später, die Arbeit der Pflanze übernehmen,

Digitized by Google

d. h. unabhängig vom pflanzlichen Organismus, dessen Producte künstlich wird darstellen können.

Die hierauf bezüglichen Bestrebungen der Wissenschaft habe ich stets mit besonderem Interesse verfolgt und gesehen, dass die meisten Synthesen den Interessen der Structurtheorie dienten; dass andererseits die Technik die Sache aufgriff, und in gewissen Richtungen (künstliche Theerfarbstoffe) bis zu einer Art Sport ausbildete.

Indessen mehrten sich die Synthesen und damit die in der synthetischen Chemie verwendeten Methoden derart, dass nunmehr die Einlenkung derselben in zielbewusste Richtungen geboten erscheint.

Die Natur hat im pflanzlichen Organismus ein Mittel geschaffen, welches im Stande ist, unseren Zweck in Staunen erregendem Maasse zu erfüllen. Von den Kohlenwasserstoffen beginnend, bis hinauf zu den complicirtesten Verbindungen — den Kohlenhydraten, den Proteinsubstanzen — gibt es kaum eine Körperclasse, deren Repräsentanten wir im pflanzlichen Organismus vergebens suchen würden. Zur Erzeugung all dieser Substanzen stehen der Pflanze nur eine geringe Anzahl sehr einfach zusammengesetzter Körper, als: Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure, einige unorganische Salze zur Verfügung; also Körper, welche aus ihren Elementarbestandteilen leicht zusammengestellt werden können.

Der Pflanzenorganismus bildet demnach eine Quelle, aus welcher die synthetiche Chemie Vieles, wenn nicht Alles, schöpfen kann.

Die Anfänge der Pflanzenchemie beschränkten sich auf die Erforschung der näheren und entfernteren Bestandteile der Pflanze. Auf *analytischem* Wege wurden die unorganischen und organischen Bestandteile der Pflanzen und ihre Verteilung in den einzelnen Organen qualitativ und quantitativ erforscht. Diese Untersuchungen haben nicht nur zur Bereicherung der organischen Chemie, sondern auch zur wissenschaftlichen Begründung der Nahrungsmittel und der Ernährung geführt.

Ein weiteres, man kann sagen das gegenwärtige Stadium in der Entwickelungsgeschichte der Pflanzenchemie bildeten jene Untersuchungen, welche in Beziehung auf die chemischen Vor-

Digitized by Google

gänge im lebenden Organismus, beginnend von der ersten Keimung des Samens bis zum Reifezustande ausgeführt wurden, und zwar sowohl unter den natürlichen als auch künstlich veränderten Umständen.

Diese Untersuchungsmethode hat neuerdings grosse Resultate zu Tage gefördert, allein die Ziele der synthetischen Chemie konnten dadurch der menschlichen Erkenntniss nicht wesentlich näher gerückt werden, weil diese Methode nur über die *Endresultate*, nicht aber über den *Verlauf des Processes selbst* Aufschluss gibt. Wenn wir beim Studium der lebenden Pflanze sehen, dass in einem gewissen Lebensstadium derselben der Körper *A* verschwindet, hingegen der Körper *B* auftritt: so können wir noch nicht einmal behaupten, dass der Körper *B* aus *A entstanden* ist. Und wenn die näheren Umstände diese Vermutung erlauben, so hüllt sich auf die Frage *wie* diese Umwandlung vor sich ging, die Pflanze in unverbrüchliches Schweigen. Wir *sehen* das Auftreten der Stärke im Chlorophyll als *Endproduct* unbekannter Processe, deren Wesen uns so lange verborgen bleiben wird, bis es nicht gelingt, diesen Körper *ausserhalb* der Pflanze künstlich darzustellen.

Im Pflanzenorganismus treten neben den Endproducten, oder während der Bildung derselben, solche einfacher zusammengesetzte Verbindungen auf, deren einfachere Glieder zueinander in gewisser chemischer Verwandtschaft stehen und nach bekannten Methoden ineinander verwandelt werden können. Solche sind: Kohlensäure, Ameisen-, Oxal- und Weinsäure, Säuren, welche in der angegebenen Reihenfolge ineinander umgewandelt werden können. Dasselbe ahnen wir von den anderen, im Organismus vorkommenden Säuren und auch das, dass aus denselben der Zucker und aus dem Zucker die übrigen Kohlenhydrate entstehen. In Betreff der stickstoffhaltigen Verbindungen sind unsere diesbezüglichen Kenntnisse noch sehr lückenhaft.

Die Umwandlung der oben genannten vier Säuren ineinander ist das Product einer *ausserhalb* des Pflanzenorganismus gemachten Erfahrung; was liegt dann näher als der Gedanke, dasselbe auch bezüglich aller anderen Pflanzenproducte zu tun?

Parallel mit dem Studium der im lebenden Pflanzenorganismus vor sich gehenden Processe und auf Grund der dabei gemachten

Digitized by Google

Erfahrungen, müssen wir trachten, *ausserhalb* der lebenden Pflanze die Producte derselben künstlich darzustellen. Es handelt sich um solche sowohl theoretisch als practisch wichtige Substanzen, zu deren künstlichen Darstellung der pflanzliche Organismus die sicherste Richtschnur abgeben wird.

Die Pflanzenchemie muss demnach nicht allein analytische, sondern auch synthetische Zwecke verfolgen. Die in beiden Richtungen gewonnenen Erfahrungen haben einander zu ergänzen, in gewissen Fällen einander zu controliren.

Die Zahl unserer in das Gebiet der synthetischen Pflanzen-Chemie gehörenden Kenntnisse ist bedeutend, jedoch in den verschiedensten Zweigen der Naturwissenschaft zerstreut; eine Sammlung und Sichtung derselben würde die Zwecke der synthetischen Pflanzenchemie wesentlich fördern.

***

Dies sind die Erwägungen, unter deren Druck ich sowohl meine diesbezügliche erste Arbeit,* als auch die gegenwärtige Abhandlung verfasste, denen ich aber damals noch nicht wagte so klaren Ausdruck zu geben, als wie jetzt.

In der ersten Abhandlung zeigte ich den Zusammenhang zwischen Kohlensäure, Ameisen- und Oxalsäure, welcher im gewissen Grade den natürlichen Verhältnissen zu entsprechen scheint.

Diesmal setzte ich mir die Reduction der Weinsäure zur Aufgabe. Debus hat Oxalsäure zu Weinsäure reducirt; eine weitere Reduction der Weinsäure selbst ist aber bisher noch nicht gelungen. Auch meine eigenen ersten, hierauf bezüglichen Versuche mit den gewöhnlichen, sowohl auf die freie Säure, als auch auf den Aethyläther derselben einwirkenden, gewöhnlichen Reductionsmittel, blieben ohne Erfolg. Die oben skizzirten Erwägungen haben mich auf den Gedanken geführt, ob dem im Chlorophyll vorhandenen Eisen nicht etwa die gewünschten reducirenden Eigenschaften zukämen?

Von der Form, in welcher das Eisen im Chlorophyll sich befindet, haben wir bisher ebensowenig eine Ahnung, als von der

* Mathematische und Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn Bd. II, p. 273 u. ff.

Digitized by Google

Wirkungsweise desselben überhaupt. Es blieb demnach vorderhand nichts anderes übrig, als die Wirkung der Ferrosalze auf die Weinsäure zu untersuchen, in der Voraussetzung, dass das Ferrosalz unter Bildung von Ferrisalz die gewünschte Wirkung ausüben werde.

Ein Teil Weinsäure wurde zu diesem Zwecke mit einem Teil krystallisirtem Ferrosulfat (dessen Menge bei vielen Versuchen mit demselben Erfolg bis auf ein zehntel Teil herabgemindert werden konnte), in genügender Menge Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen. Es entstand alsbald ein gelber Niederschlag. Nach einiger Zeit wurde alsdann der ganze Schaleninhalt auf dem Sandbade, unter fortwährendem Umrühren vorsichtig so lange erhitzt, bis derselbe nahezu austrocknete. Nun erschöpfte ich die Masse wiederholt mit Weingeist (0·81) und destillirte aus den vereinigten weingeistigen Auszügen den Weingeist ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser und neutralisirte die Lösung mit Kalkmilch. Der Kalkniederschlag (weinsaurer Kalk) wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der concentrirten Lösung krystallisirte das Kalksalz einer Säure in farblosen Blättern heraus, welche ich vorläufig Isoarabinsäure nenne.

Die freie *Isoarabinsäure* wurde auf zweierlei Art aus dem Kalksalz dargestellt. Zunächst so, dass aus der Lösung des Kalksalzes mittels Bleizucker das Bleisalz niedergeschlagen, abfiltrirt, ausgewaschen und im Wasser verteilt mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde eingedampft und im Exsiccator stehen gelassen, bis das Gewicht des Rückstandes nicht mehr abnahm. Bei der Verbrennung der so dargestellten Säure wurde erhalten:

C ... --- --- --- ---	43·66%
H --- --- --- ---	6·01 «

Die Hauptmenge der freien Isoarabinsäure wurde durch Zersetzung ihres Kalksalzes mittels Oxalsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde der Kalkgehalt des Salzes bestimmt und daraus die Menge der anzuwendenden Oxalsäure berechnet. Nach der Entfernung des oxalsauren Kalkes wurde die Lösung eingeengt und mit starkem Weingeist versetzt: bis zum nächsten Morgen hatte sich der unzersetzte Teil des Kalksalzes abgeschieden. Die davon abfil-

Digitized by Google

trirte Lösung wurde nochmals eingeengt und dann mit Weingeist und Aether vermischt, stehen gelassen. Es krystallisirte zunächst in geringer Menge ein Körper, den ich *Isoarabinsäurehydrat* nenne.

Nach dem Verdunsten der ätheralcoholischen Lösung hinterblieb die Hauptmenge des Productes in der Form eines nahezu farblosen, dickfliessenden Syrups zurück, welcher im Exsiccator über Schwefelsäure Monate, einzelne Proben selbst ein Jahr lang stehen blieb.

Die Verbrennung der so dargestellten *Isoarabinsäure* lieferte die folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
C	44·0 %	43·92%	44·3 %	43·78%
H	6·02 «	6·04 «	6·04 «	6·04 «

	5.	6.
C	44·2 %	43·94%
H	6·06 «	6·06 «

Demnach als Durchschnittszahlen:

C	44·02%
H	6·04 «

Hieraus folgt, dass die Isoarabinsäure nach der Formel

$$C_6H_{10}O_5$$

zusammengesetzt ist, welche erfordert:

C	44·4%
H	6·1 «

Der Unterschied zwischen den theoretischen und den gefundenen Zahlen rührt teilweise daher, dass die Säure noch immer etwas Calcium enthielt; sie hinterliess beim Verbrennen noch 0·117% kohlensauren Kalk zurück. Der Unterschied ist immerhin so gering, dass aus den Angaben der Analyse überhaupt keine andere annehmbare Formel abgeleitet werden kann.

Die *Isoarabinsäure* ist ein farbloser, schwer flüssiger, mit Wasser mischbarer Syrup, welcher beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet. Seine Lösung lenkt die Ebene

Digitized by Google

des polarisirten Lichtstrahls nach Rechts u. z. die 13·1%-ige Lösung um + 5 Grade; die 25·1%-ige um + 9° 40′. Das specifische Gewicht der letzteren Lösung war 1·0824 und die Länge der Flüssigkeitssäule 177·2 mm. Demnach das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +20°$.

Die Säure reducirt die FEHLING'sche Lösung nicht.

Unter den Salzen derselben verdienen Erwähnung:

Das *isoarabinsaure Kalium*, welches aus dem Kalksalze und kohlensaurem Kalium gewonnen wurde. Dieses Salz zeichnet sich durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus. Es ist krystallwasserfrei und in Wasser sehr leicht löslich. Zusammensetzung: $C_6H_9KO_5$; welche Formel 19·5% K. erfordert; gefunden wurden:

K --- --- --- --- --- 19·15% 19·12% 19·26%

Der *isoarabinsaure Kalk*: $(C_6H_9O_5)_2\,Ca$, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, ist in Wasser sehr leicht löslich. Die concentrirtere wässerige Lösung ist in dem Maasse klebrig, als die Lösung des arabischen Gummi. Dies ist die eine Ursache, weshalb ich der neuen Säure den obigen Namen gab; die andere Ursache ist in der Isomerie derselben mit der Arabinsäure zu suchen.

Das Kalksalz bildet farblose, schöne, blätterige Krystalle, welche in Gegenwart von Ammoniak salpetersaures Silber reduciren.

Die Analyse des Kalksalzes ist mit Schwierigkeiten verbunden. Es enthält nämlich viel Krystallwasser, welches in niedrigerer Temperatur (100—120°) nicht vollständig entweicht; die letzten Reste desselben entweichen nur bei einer 140° übersteigenden Temperatur und bei dieser Temperatur erfolgt eine teilweise Zersetzung des Salzes: es bräunt sich, unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker. Ausserdem erfolgt bei höherer Temperatur unter Wasseraufnahme eine Zersetzung des Salzes in freie Säure und das basische Salz (s. unten). Trocknung bis zum constanten Gewicht konnte nicht erzielt werden. Bei 140° Grad getrocknet schwankte der Gewichtsverlust zwischen 26 und 28%; der Calciumgehalt des so getrockneten Salzes betrug 9·7 und 9·97% auf trockene, und 7·3—7·6% auf wasserhaltige Substanz berechnet.

Bei der Verbrennung des krystallisirten Salzes wurden gefunden:

Digitized by Google

	1.	2.
C	27·50%	27·9 %
H	7·12 «	6·90 «

Aus diesen Angaben folgt, dass die Zusammensetzung des Kalksalzes der Formel $(C_6H_9O_5)_2\,Ca + {}_9H_2O$ entspricht, welche erfordert:

	im wasserhaltigen:	im trockenen Zustand:
Ca	7·63%	11·04%
C	27·48 «	39·77 «
H	6·87 «	4·97 «

In der Voraussetzung, dass im Kalksalz tatsächlich 9 Mol. Krystallwasser enthalten sind, also 30·91%, von welchem die letzten 1—2% experimentell nicht bestimmbar sind, wurde auf Grund obiger Zahlen gefunden:

		in der wasserhaltigen:	in der trockenen Substanz:
1.	*Ca*	7·29 %	10·55 %
	C	27·50 «	39·81 «
	H	7·12 «	5·16 «
2.	*Ca*	7·62 %	11·03 %
	C	27·90 «	40·04 «
	H	6·90 «	5·00 «

Basisch isoarabinsaurer Kalk: $(C_6H_9O_5)_2Ca\,.\,CaO + 8H_2O$. Das normale, eben beschriebene Kalksalz verwandelt sich sehr leicht in ein basisches, in Wasser unlösliches, weisses, pulverförmiges Salz von obiger Zusammensetzung. Dies geschieht sowohl beim Trocknen des normalen Salzes, ja selbst beim längeren Aufbewahren desselben und endlich wenn wir die Lösung dieses Salzes erhitzen oder bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen lassen.

In dem so dargestellten basischen Salze wurde gefunden:

Krystallwasser	25·6 %
Ca	19·2 «

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich; selbst in reinem Sauerstoff verbrannt, erhält man keinen ganz rein weissen Rückstand, in Folge dessen der erhaltene Kohlenstoffgehalt etwas geringer war, als obige Formel erfordert. Nichtsdestoweniger war der gleichzeitig

Digitized by Google

erhaltene Wasserstoffgehalt *grösser*, als jener des weinsauren Kalkes, welchem das basische isoarabinsaure Calcium in gewissen Eigenschaften ähnlich ist. Ausserdem enthält mein basisches Salz weniger Calcium, als der weinsaure Kalk, dessen Calciumgehalt 21·2% beträgt. Beide Salze gleichen einander nicht nur bezüglich der Unlöslichkeit in Wasser, sondern auch in ihrem Verhalten gegen Kalilauge und salpetersaures Silber. Beide lösen sich in Kalilauge und fallen daraus beim Erhitzen wieder heraus. In Gegenwart von Ammoniak reduciren beide das Silbernitrat, was übrigens, wie erwähnt, auch das normale isoarabinsaure Calcium tut.

Die Bildung des basischen Salzes folgt nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_9O_5)_2\,Ca + H_2O = (C_6H_9O_5)_2\,Ca\,.\,CaO + 2C_6H_{10}O_5.$$

Bleisalze. Essigsaures Blei erzeugt in der Lösung des isoarabinsauren Calcium sofort einen gelblichen Niederschlag, in welchem 4·76% Wasser und, auf trockene Substanz berechnet, 48·3% Blei enthalten sind. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag aus, in welchem 7·81% Wasser, und, auf trockene Substanz berechnet, 61·0% Blei gefunden wurden.

Das *normale Bleisalz:* $(C_6H_9O_5)_2\,Pb$, enthält 39·1%, und das *basische Salz:* $(C_6H_9O_5)_2\,Pb\,.\,PbO$ 55·0% Blei; das *basische Salz* von der Zusammensetzung $(C_6H_9O_5)_2\,Pb\,.\,2PbO$ endlich enthält 63·6% Blei.

Der zuerst entstandene Bleiniederschlag ist demnach als ein Gemenge des normalen und des ersten basischen Salzes zu betrachten; die Hauptmenge des aus dem Filtrate abgeschiedenen Salzes hingegen besteht aus dem zweiten basischen Bleisalze.

***

Bei der Einwirkung des Ferrosulfates auf die Weinsäure entstehen auch andere Verbindungen, unter denen schon das Isoarabinsäurehydrat Erwähnung gefunden hat. Dieser Körper krystallisirte bei der Reinigung der Isoarabinsäure aus der ätherisch-alkoholischen Lösung in solcher Menge, die genügte, um zwei Verbrennungen vornehmen zu können. Dieselben gaben die folgenden Zahlen:

Digitized by Google

	1.	2.
C	41.35 %	41·12 %
H	6·69 «	6·64 «

Das *Isoarabinsäurehydrat* ist demnach nach der Formel $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzt, welche 40·0% Kohlenstoff und 6·6% Wasserstoff erfordert. Das geringe Plus an Kohlenstoff, welches bei der Analyse gefunden wurde, dürfte von anhängender Isoarabinsäure stammen.

Das Isoarabinsäurehydrat ist mit Stärkezucker isomer. Es erscheint in weissen Krystallen, welche die FEHLING'sche Lösung nicht reduciren und in Wasser leicht löslich sind. Seiner geringen Menge wegen konnte es nicht näher untersucht werden.

Der grünlichgelbe Niederschlag, welcher bei der Darstellung des isoarabinsauren Kalkes erhalten wurde und welchen ich Anfangs für das schwer lösliche Ferrisulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) hielt, besitzt tatsächlich eine ganz andere Zusammensetzung. Dieses Eisensalz ist in Wasser nahezu unlöslich, löslich in Salzsäure und in dieser Lösung erzeugt Chlorbarium nur eine kaum merkliche Trübung: das Salz ist demnach schwefelsäurefrei. Beim Trocknen verliert es kaum einige Milligramme an Gewicht und ist also auch krystallwasserfrei.

Bei der Verbrennung dieses Eisensalzes wurde erhalten:

Fe	14·2%
C	32·6 «
H	3·4 «

Da das äussere Aussehen dieses Körpers zur Beurteilung seiner Reinheit sich nicht eignet, denn der Körper ist nicht farblos und nicht krystallisirt, so bin ich nicht sicher, ob die analysirte Probe sich im Zustande der Reinheit befand und muss demnach von einer Formulirung vorderhand abgesehen werden. Dies um so mehr, als ich nachträglich fand, dass dieser Eisenniederschlag eine constante Zusammensetzung *nicht* immer aufweist. So wurden in einer Probe anderer Abstammung gefunden:

	1	2
Fe	25,74%	—
C	17,85 «	17,85%
H	2,66 «	2,71 «

Digitized by Google

Ich hoffe hierüber nächstens mehr berichten zu können; allein aus den obigen Daten ist schon jetzt unzweifelhaft ersichtlich, dass dieser Körper *mehr* Sauerstoff enthält, als die Isoarabinsäure, und dass demnach die Weinsäure unter dem Einfluss des Ferrosulfates in sauerstoffärmere (Isoarabinsäure) und sauerstoffreichere Substanzen (obige Eisensalze) zerfällt.

Was bei diesem Processe aus der Schwefelsäure wird, darüber kann ich für jetzt nichts berichten. Ich sah bisher nur, dass die über dem Eisenniederschlag stehende Flüssigkeit viel, auf gewöhnliche Weise nachweisbare Schwefelsäure enthält.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Eisens in obigen Eisenverbindungen. Aus der salzsauren Lösung scheidet nämlich überschüssiges Ammoniak das Eisen *nicht* aus. Mittels Schwefelammonium, Ferrocyankalium und Rhodankalium hingegen gibt das Eisen die bekannten Reactionen.

***

Die Isoarabinsäure ist eine *einbasische Säure* und demnach mit der gleichzusammengesetzten Adipimal-, Paradipimal- und β-Methyloxyglutar-Säure *isomer*. Sie steht den Zuckerarten viel näher als irgend eine Pflanzensäure und ich zweifle um so weniger daran, dass diese Reaction früher oder später zur Synthese der Zuckerarten führen wird, als ich selbst in den ursprünglichen Lösungen der Isoarabinsäure Gelegenheit hatte, Körper zu beobachten, welche die FEHLING'sche Lösung reducirten, beim weiteren Aufarbeiten aber wieder verschwanden.

***

Ueber die Art und Weise, wie die Stärkebildung im Chlorophyll stattfindet, gehen die Ansichten auseinander. Die Vertreter der BAEYER'schen Ansicht sind der Meinung, dass im Chlorophyll die Kohlensäure zu Formoaldehyd und letzteres sofort zu Zucker condensirt wird:

$$6CH_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Diese Ansicht findet in den Arbeiten von BUTLEROW und neuerdings O. LOEW's ihre Stütze. Letzterem Forscher ist die Condensation des Formoaldehyd ausserhalb des Organismus gelungen.

Digitized by Google

Die andere Ansicht ist die Liebig'sche. Hiernach entstehen aus der Kohlensäure zunächst einfache zusammengesetzte Pflanzensäuren, und aus diesen, in Folge weiterer Reduction, die Kohlenhydrate.

Meinerseits halte ich die Liebig'sche Ansicht deshalb für stichhältiger, weil die Baeyer'sche das allgemeine Auftreten der Pflanzensäuren unerklärt lässt, weil die Beobachtung von Boehm, Schimper und Mayer, wonach die Zuckerbildung der Stärkebildung vorangeht, nicht allein der Baeyer'schen, sondern auch der Liebig'schen Anschauung zu Gute kommt und weil endlich die Baeyer'sche Ansicht die Rolle des Eisens im Chlorophyll nicht einmal ahnen lässt.

In letzter Zeit endlich wurde Zucker aus Glycerin synthesisch dargestellt. In dieser Richtung hat zuerst v. Than Versuche angestellt* welche er leider in der ausländischen Literatur nicht veröffentlicht hat. Aus denselben erscheint zwar nicht mit Bestimmtheit, ob der aus Glycerin und Chlor erhaltene Körper in Wirklichkeit Zucker oder ein Aldehyd des Glycerins ist; nachdem jedoch Aldehyde sich sehr leicht polymerisiren, zweifle ich nicht, dass bei näherer Verfolgung der Sache v. Than im Jahre 1872 das gelungen wäre, was E. Fischer 17 Jahre später gelang.

Die Zuckersynthese aus Glycerin besitzt in phytochemischer Hinsicht vorderhand weniger Bedeutung.

***

Schliesslich spreche ich Herrn Rózsényi Iván, welcher mich in seiner freien Zeit bei dieser Arbeit unterstützt hat, meinen besten Dank aus.

* M. T. Akadémia. Értekezések a Természettudományok köréből, (Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften.) Bd. III, Nr. 6., 1872.

Digitized by Google

23.

DIE KONSEKUTIVEN VERÄNDERUNGEN DER WEIBLICHEN SEXUALORGANE NACH EXSTIRPATION DER GESCHLECHTSDRÜSEN.

Von den Drden. FRIEDRICH WEISZMANN und ADOLF REISMANN.

[Aus dem von Prof. *L.* v. *Thanhoffer* geleiteten physiologischen Laboratorium des thierärztlichen Institutes zu Budapest.]

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 20. Mai 1889 vom c. M. *L.* v. *Thanhoffer.*

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesitö» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 233—240.

In welchem bedeutenden Maasse das *Vermehrungsvermögen* der Tiere nach Exstirpation der Geschlechtsdrüsen beeinflusst wird, ist eine allgemein bekannte, durch Niemandem angezweifelte Tatsache. Es fragt sich nun, wie sich die anatomische Beschaffenheit der weiblichen Geschlechtsorgane und deren secundäre Veränderungen nach Exstirpation der Ovarien verhalten.

Auf Grund nachstehender Resultate treten diese regressiven Veränderungen sowohl hinsichtlich der groben anatomischen Beschaffenheit als auch, ja vielleicht in noch grösserem Maasse, hinsichtlich der histologischen Eigenschaften der Sexualorgane zu Tage.

Das Auftreten dieser Veränderungen ist schon, a priori, deshalb wahrscheinlich, weil erfahrungsgemäss jedes Organ, welches seine Function aus irgend einer Ursache einstellt, der Inactivitätsatrophie verfällt. Werden nun die Ovarien als Drüsen betrachtet — wie es auch Hegar thut — so sind Uterus, Tuben und Vagina Ausführungsgänge derselben, welche nach Wegfall der Drüsen einer consecutiven Metamorphose unterliegen müssen. Die Anwesenheit der Ovarien beeinflusst in reger Weise den Ernährungszustand der Sexualorgane. Der zeitweise wiederkehrende hochgradige Reiz,

Digitized by Google

durch die Ovulation und Menstruation bedingt, genügt allein zur Beeinflussung der vasomotorischen Nervenbahnen im Bereiche der Geschlechtsorgane. Nimmt man hiezu die übrigen geschlechtlichen Reize, den Coitus, den damit verbundenen mechanischen Reiz, die eventuelle Schwangerschaft, so haben wir genug Daten dafür, dass der Ernährungszustand der Sexualorgane durch das Functioniren der Geschlechtsdrüsen hochgradig tangirt wird. Fallen nun alle diese Factoren weg, so fragt man mit Recht in *welcher Form* das Wegbleiben dieser Factoren sich in der Beschaffenheit der unmittelbar interessirten Organe geltend macht. Das Studium dieser Frage wäre gewiss auf Grund jener necroscopischen Befunde, welcher wir bei den Sectionen castrirter und doppelseitig ovariotomisirter Frauen machen könnten, am lohnendsten. Doch ist leider hiezu aus mannigfachen Ursachen keine genügende Gelegenheit und desshalb werden wir zur Klärung dieser Umstände zum Tier-Experimente gedrängt.

Unser Vorgehen bei diesen Experimentən, um deren reelles Resultat zu sichern, war folgendes: Als Princip betrachteten wir, solche Tiere zu wählen, die nicht nur vollkommen gleichen Alters waren, sondern auch von derselben Mutter stammten. Zweck dieses Vorgehens war den Alters- und eventuellen Racen-Unterschied der Tiere zu eliminiren. Auch hielten wir nicht castrirte Geschwistertiere von denselben Eigenschaften in Bereitschaft, um eine sichere Basis des Vergleiches zu haben. Denn nur so können die erreichten Resultate bei den castrirten Tieren genügend gewürdigt und verwertet werden. Gibt doch Hegar, der solche Experimente zuerst vornahm, selbst zu, dass die von ihm erreichten Resultate wegen Ausserachtlassung dieser Gesichtspunkte unverlässlich sind. Und Hegar befasste sich blos mit den macroscopischen Veränderungen der Geschlechtsorgane. Von microscopischen Befunden fanden wir in der Literatur keine Erwähnung. — Ferner wählten wir geschlechtlich reife und unreife Tiere zur Untersuchung, um jenen Unterschied kennen zu lernen, der zwischen den im jugendlichen Alter castrirten und den im ausgewachsenen Alter operirten Tieren eventuell vorhanden ist. — Diese Tiere wurden teilweise der einseitigen, teilweise der doppelseitigen Castration unterworfen.

Digitized by Google

Am zweckmässigsten erschien es uns, Kaninchen zu verwenden, da das Beschaffen dieser Thiere in obiger Eigenschaft am leichtesten zu besorgen war, andererseits die rasche geschlechtliche Entwicklung dieser Tiere unseren Intentionen am besten entsprach.

Nach einer mehr als viermonatlichen Beobachtung wurden die Tiere getödtet. Das Resultat der vorgenommenen Sectionen, sowie der gewissenhaften microscopischen Untersuchungen reproduciren wir kurz in Folgendem.

I. Macroscopische Veränderungen.

A. *Bei einseitiger Castration.* Die Veränderungen beschränkten sich hier nur auf die Tube jener Seite, wo die Operation vorgenommen wurde. Die Tube zeigte nämlich bezüglich ihres Querdurchmessers eine hochgradige Verjüngung, so dass sie einem Zwirnfaden mittlerer Dicke sehr ähnelte. Das Uterushorn sowie die übrigen Teile der Geschlechtsorgane zeigten keine Spur von Veränderungen. Sowohl bei den im reifen als auch im unreifen Alter castrirten Tieren fanden wir die nämlichen Zustände.

B. *Bei doppelseitiger Castration.*

Wir müssen hier die Resultate, die wir bei geschlechtsreifen Tieren erzielten, von jenen im geschlechtlich unreifen Zustande castrirten trennen. Bei *geschlechtlich reifen* Tieren fanden wir die Tuben beiderseits in sehr grossem Maasse verjüngt, atrophisch, zwirnförmig, der Querdurchmesser betrug $^1/_3$ Teil des Normalen. Bezüglich der Längenveränderung können wir keine Meinung äussern, da bei der Operation ein Teil der Tuben mit entfernt wurde. Die Seitenhörner des Uterus sind nicht spiralförmig gewunden, sondern stellen gerade, dünnwandige, flache und schmale Schläuche dar, deren Durchmesser in der Quere kaum ein Drittteil des Gewöhnlichen beträgt. Die am Vereinigungspunkte der Seitenhörner sich befindliche mediane Hervorwölbung verlor nur wenig von ihrer Plasticität. Bemerkenswert ist, dass die Atrophie hinsichtlich der Längenveränderung der Tuben kaum constatirbar war. Die Scheide ist im Ganzen genommen blos ein wenig verengt, übrigens normal.

Bei jenen Tieren, die wir in *geschlechtlich unreifem Alter* castrirten, waren die Veränderungen unvergleichlich markanter. Obzwar die Tiere sich bei ihrer Tödtung bereits im geschlechts-

Digitized by Google

reifen Alter befanden, sahen wir dennoch die Organe in einem solch unentwickelten Zustande, wie gelegentlich der Operation, ja es schienen die Geschlechtsorgane an Umfang noch weniger voluminös als vor 4 Monaten. Die Tuben sind kaum herauspräparirbare dünne Fäden. Die Uterushörner erscheinen als sehr schmale papierdünne Streifchen, welche die Hälfte der normalen Länge und $^1/_5$ des normalen Querdurchmessers aufweisen. Die Zeichen der Atrophie fanden wir im grossen Maasse beim medianwärts gelegenen Uterusknötchen, nicht minder bei der Scheide im Quer- und Längendurchmesser ausgeprägt.

II. Microscopische Veränderungen.

1. Die Veränderungen sind bei den im jugendlichen Alter castrirten Tieren augenfälliger, obzwar im Wesen dieselben und bestehen darin, dass das Lumen des die Tube auskleidenden Cylinder-Epithels verschwunden war. Das Lumen der Tube ist als solches kaum zu erkennen oder höchstens als formlose Ritze unter dem Microscope zu sehen. Die Schleimhaut ist hochgradig atrophisch, die Muscularis wird durch einen überaus dünnen Streifen gekennzeichnet. Die Kerne der Muskelzellen sind gut zu erkennen, jedoch ist es auffällig, dass sie um vieles dichter beisammen liegen, als im normalen Zustande. Es ist leicht zu constatiren, dass das Protoplasma der glatten Muskelzellen ziemlich abgenommen hat. Das, die Zwischenräume ausfüllende Bindegewebe ist auf Kosten der Muskelsubstanz vermehrt. Ein besonders wichtiges Symptom, welches ohne Zweifel als ætiologisches Moment für die eben erwähnten regressiven Erscheinungen betrachtet werden muss, ist in Bezug auf die Zahl und Dimension der Blut- und Lymphgefässe zu verzeichnen. Dieselben sind in auffälliger Weise gelichtet und auch die vorhandenen zeigen ein unvergleichlich kleineres Lumen als die der nicht operirten Tiere. — Die auf der nicht castrirten Seite sich befindliche Tube ist vollkommen normal. 2. Die Uterushörner sind bei den einseitig castrirten älteren und jüngeren Tieren vollkommen unberührt.

Bei doppelseitig castrirten Tieren, bei welchen die Operation im geschlechtlich unreifen Alter vorgenommen wurde, fanden wir das Lumen stellenweise total obliterirt, anderenorts hochgradig verengt, das auskleidende Cylinder-Epithel selbst zu niedrigem

Digitized by Google

kubikförmigem Epithel umgewandelt, welches an manchen Stellen fettig degenerirt ist. Die utriculären Drüsen sind grösstenteils spurlos verschwunden, hie und da sind einzelne verkümmerte Reste noch vorhanden. Die Schleimhaut ist im hohen Grade geschwunden, die Muscularis sowohl in den circulären, wie auch — und hier noch in grösserem Maasse — in den longitudinalen Zügen verjüngt, die Kerne dichtgedrängt, das Protoplasma abgenommen. Die Zahl und Dimension der subserös befindlichen grossen Lymphbahnen zeigt eine aussergewöhnliche Abnahme, welche um so auffallender ist, als der Uterus unter normalen Umständen sehr weite Lymphgefässbahnen im subserösen Bindegewebe führt. Die nämliche Veränderung zeigen die Blutgefässe, ohne in der Wandung sonst eine charakteristische Veränderung aufzuweisen. Noch ausgeprägter sind die erwähnten Veränderungen im gemeinsamen Mittelteile des Uterus wahrzunehmen. — Bei den im geschlechtsreifen Alter doppelseitig castrirten Tieren sind zwar die Veränderungen deutlich, doch nicht in solch auffälliger Weise vorhanden. Die Atrophie der Schleimhaut, der Drüsen, die Hohenabnahme des Cylinder-Epithels sind auch hier nachweisbar, nicht minder finden wir die Abnahme der Muscularis, deren Zellen die obenerwähnten Veränderungen zeigen. Doch all dies ist im geringeren Grade entwickelt als bei den im geschlechtlich unreifen Alter castrirten Tieren. Constant fanden wir auch die wichtige Veränderung im Gebiete der subserös befindlichen grossen Lymph und Gefässbahnen, doch auch diese Veränderung ist den übrigen proportional. — Die Veränderung der Scheide ist blos bei den doppelseitig castrirten Tieren nachweisbar, und auch hier ist die Veränderung nicht so augenfällig. Bei den jungen Tieren fanden wir eine Abnahme des Lumens der Wandungsdicke in der nämlichen Weise wie im Uterus. Bei den jungen Tieren ist insbesonders die Abnahme im Gebiete der Lymphh- und Blutgefässe bemerkbar, nicht minder das Ausglätten der sonst vielfaltigen Schleimhaut zu einem dünnwandigen glatten Schlauche, dessen Lumen selbst mit dem Microscope nicht recht deutlich wahrnehmbar ist. Kaum nachweisbar sind die Veränderungen der Scheide bei den älteren Tieren, ebenso wie an den äusseren Genitalien unserer castrirten Kaninchen. Wir müssen daher annehmen, dass diese durch die Castration entweder gar nicht tangirt werden oder erst

Digitized by Google

nach Verlauf eines Zeitraumes, der grösser ist denn jener, den wir bei unseren Beobachtungen in Anspruch nahmen.

Bemerken müssen wir noch, dass die erwähnten Veränderungen, insoferne sie sich auf die macroscopischen Merkmale beziehen, mit jenen spärlichen Angaben der Gynäkologen, mit jenen Befunden, die wir in der gynäkologischen Fachliteratur auffinden konnten, in bester Weise vereinbar sind. Wir bemühten uns auch in dieser Beziehung persönliche Erfahrungen zu machen, und jenes Material, welches uns Herr Prof. Dr. TAUFFER zur Verfügung stellte, rechtfertigte in jeder Beziehung die Annahme, dass die erwähnten anatomischen Veränderungen speciell des Uterus, der Vagina und der äusseren Genitalien mit jenen, welche die Castration bei Frauen consecutiv nach sich zieht, analog gehalten werden müssen.

Auf Grund jener Statistik, welche wir aus jenen Fällen, die wir in der Literatur diesbezüglich vorfanden, sowie jener, die wir durch Güte des Herrn Prof. Dr. TAUFFER selbst zu sehen Gelegenheit hatten und an anderer Stelle eingehender besprechen, erscheint der Uterus oder eventuell dessen Neugebilde unter 77 Fällen bei 71, also in 92% der castrirten Frauen bei der Untersuchung ganz bedeutend atrophisirt. Die übrigen 8% sind jenen accidentellen Ursachen zuzuschreiben, die die Castration complicirten.

Wir sehen also ganz deutlich, dass die Castration die Atrophie des Uterus auch beim Weibe nach sich zieht. Die Frage ist nun die, ob dieselben Factoren hier in Betracht kommen, wie bei dem Tier-Experimente.

Wir glauben diese Frage bejahen zu können, da für das Gegenteil kein rationeller Grund vorhanden ist.

Wir fassen nun die vorgefundenen Veränderungen, die durch Atrophie charakterisirt sind, in folgenden Punkten zusammen.

1. Das auskleidende Cylinder-Epithel wird niedrig, das Lumen ist überall verengt, die Schleimhaut auffällig atrophisch; die Drüsen sind an manchen Stellen vollkommen geschwunden, anderenorts bis zur Unkenntlichkeit geschrumpft; das Protoplasma der Muskelzellen auffällig verringert und hauptsächlich zeigen Blut- und Lymphgefässe eine bedeutende Abnahme.

2. Bei in geschlechtlich nicht reifem Alter castrirten Tieren sind diese Veränderungen in grösserem Maasse vorhanden.

Digitized by Google

3. Die Veränderungen der Scheide sind weniger bedeutend, die der Vulva kaum nachweisbar.

4. Bei einseitig castrirten Tieren beschränken sich die Veränderungen einzig und allein auf die Tube des entfernten Ovariums.

Die obenerwähnten Tier-Experimente, sowie die microscopischen Untersuchungen wurden durch die Verfasser im Laboratorium des Herrn Professors Ludwig v. Thanhoffer ausgeführt.

Digitized by Google

24.

ÜBER DIE DARSTELLUNG DER VOLUMETRISCHEN NORMALLÖSUNGEN.

Gelesen in der Sitzung der Akademie den 18. Februar 1889,

von Dr. KARL v. THAN,

O. M. DER AKADEMIE UND PRÄSIDENT IHRER III. CLASSE, PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

(2-te Abhandlung.)

Aus «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 123—131.

In meiner vorhergehenden Abhandlung * habe ich zugesagt, dass ich meine Studien und Erfahrungen auch über die Darstellung anderer als der damals angeführten Normallösungen der geehrten Akademie vorlegen werde.

Derartige Lösungen sind die $^1/_{10}$ normal Silbernitrat- und $^1/_{10}$ normal Baryumchloridlösungen. Bei der Neuverfassung der ungar. Pharmacopœ habe ich in mehreren Fällen diese Lösungen verwendet. Die erstere Lösung dient zur quantitativen Identitätsreaction der Haloidsalze, während die zweite zu einer ähnlichen Prüfung der Sulphate angewendet wird. Die erwähnten Arten der chemischen Präparate sind ziemlich zahlreich in der Pharmacopœ. Einige darunter, wie das salzsaure Morphin, Jodkalium, das Atropin und das Chininsulphat u. s. w. sind zum Teil sehr wirksam, zum Teil hoch im Preise. Von beiden Gesichtspunkten aus ist die erwähnte Art der Prüfung bei solchen Arzneimitteln wichtig; dieselben erachte ich deshalb als praktisch vorteilhaft, da dieselben einfach und leicht ausführbar sind, und da ein einziger Versuch entscheiden kann, ob die Präparate in Folge von Verwechselung, oder Verfäl-

* Mathematische und Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn, Band VI, p. 127 u. ff.

Digitized by Google

schung mit einer beliebigen Substanz in höherem Grade verunreinigt sind. Das Princip des Verfahrens ist darauf gegründet, dass man die zu prüfenden Präparate in wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge der Normallösungen vermischt. Von dem entstandenen Niederschlage trennt man etwas von der Flüssigkeit durch Filtriren, und prüft in zwei kleinen Proben des Filtrates qualitativ, ob von dem Säurereste des Präparates oder von dem Metall der Normallösung in der Flüssigkeit etwas aufzufinden ist. War das Präparat rein, so kann von keinem der erwähnten Bestandteile eine erheblichere Menge in der Flüssigkeit enthalten sein. Dies ergiebt sich daraus, dass zufolge der unvermeidlichen Versuchsfehler, einer der angewendeten Reagentien nur eine unbedeutende Trübung verursacht, ohne einen starken Niederschlag hervorzubringen. Möge die Qualität der Verunreinigungen eine beliebige sein, welche entweder aus Verwechselung oder durch Verfälschung hineingekommen sind, jedenfalls wird die quantitative Identitätsprobe ihre Gegenwart anzeigen, da das Aequivalentgewicht irgend einer Verunreinigung ein anderes sein wird, als das des Präparates. Ergiebt die Probe ein günstiges Resultat, so kann man sicher sein, dass das Præparat mit grösseren Mengen fremder Substanzen nicht verunreinigt ist. Der Wert derartiger Prüfungen liegt darin, dass dieselben die Verunreinigungen unabhängig von der Qualität derselben anzeigen.

Die Darstellung der $^1/_{10}$ Normallösungen von Silbernitrat und Baryumchlorid ist nach dem gewöhnlichen Verfahren sehr einfach. Man wiegt $^1/_{10}$ des Gramm-Aequivalentes der reinen Verbindung ab und löst zu einem Liter auf. Die beiden Verbindungen sind sehr beständig, ihr Aequivalent-Gewicht ziemlich hoch, daher die Lösungen, mit einiger Sorgfalt dargestellt, hinlänglich genau.

*

Die übrigen in die Phamacopœ aufgenommenen volumetrischen Flüssigkeiten sind die $^1/_{10}$ Normallösungen von Jod, Kaliumbromat, Kaliumpermanganat und Natriumthiosulphat, und zwar ist die zweite auf Brom, die dritte auf Sauerstoff und die letzte auf Jod bezogen $^1/_{10}$ normal. Drei dieser Lösungen sind in der volumetrischen Analyse im allgemeinen Gebrauche. Aus diesem Grunde glaube ich, dass

Digitized by Google

die Beschreibung des in der Pharmacopœ angenommenen Verfahrens einigen Wert hat, da man mit Hilfe desselben diese Lösungen auch ohne Anwendung feinerer Mess-Instrumente, den Anforderungen der Praxis hinlänglich genau herstellen und die mit der Zeit in denselben vorgegangenen Veränderungen rasch controliren respective corrigiren kann.

Man kann diese Lösungen auch in dem Falle, wenn man sonst über ganz reine Präparate verfügt, durch einfaches Abwägen der Grammäquivalente, bequem und zugleich genau nicht herstellen. Dies rührt beim Jode daher, dass die Darstellung desselben in vollkommen reinem Zustande und das genaue Abwägen etwas umständlich ist. Ausserdem werden bekanntlich die Lösungen von Jod und ebenso jene von Kaliumpermanganat nach längerer Zeit, zufolge der zersetzenden Einwirkung organischer Substanzen und Dämpfe sowohl, als auch des Lichtes in ihrem Gehalte verändert. Vom practischen Standpunkte verfährt man also zweckmässiger, wenn man die Lösungen etwas stärker als $^1/_{10}$ normal darstellt. Wenn man den Gehalt der so dargestellten Lösungen genau ermittelt, und dann die dem $^1/_{10}$ Gramm-Aequivalent entsprechende Menge derselben auf ein Liter verdünnt, erhält man ganz richtige Lösungen.

Zur Grundlage der Gehaltsbestimmung der erwähnten vier Lösungen diente am bequemsten die $^1/_{10}$ normale Thiosulphatlösung, oder die entsprechende Jodlösung. Da aber mit der Zeit diese Lösungen sich selbst verändern, ist es nicht ratsam, dieselben zu dem gedachten Zwecke zu verwenden. Diesen Zweck erreicht man sehr gut mit einer titrirten Lösung von saurem Kaliumjodat, welche Verbindung ich schon im Jahre 1860 * zur Control edes Titers der Jodlösung empfohlen habe. Seit dieser Zeit habe ich die Erfahrung gemacht, dass auch sehr verdünnte Lösungen dieses Salzes selbst nach Jahren keine Veränderung erleiden, vorausgesetzt, dass dieselben in Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln aufbewahrt sind, welche das Verdampfen des Wassers, und das Eindringen schädlicher Dämpfe verhindern. Das saure Kaliumjodat stellt man am einfachsten nach dem Verfahren von MILLON dar. Nach zweimaligem Umkrystallisiren

* K. m. Természettudományi Társulat közlönye. (Mitteilungen der k. ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft), Bd. I, p. 67.

Digitized by Google

ist das Salz in der Regel frei von Kaliumchlorid. Dies erkennt man daran, dass das Salz mit verdünnter Salpetersäure übergossen sich auch nach längerer Zeit nicht gelb färbt. Es ist wichtig, dass das Salz von Chlor frei ist, denn sonst wird es mit der Zeit von selbst gelb, und scheidet dann zufolge seiner Zersetzung weniger Jod aus, als dem Aequivalentgewichte entspricht.

Setzt man zu einer gewogenen Menge dieses Salzes in Wasser gelöst, reines Jodkalium und eine Säure hinzu, so scheidet sich genau jene Menge des Jodes aus, welche die folgende Gleichung darstellt

$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 12\,J$$

Diese Jodmenge kann man zur Darstellung der normalen Natriumthiosulphatlösung verwenden, und mit Hilfe dieser Lösung, indirekt zur genauen Einstellung der übrigen drei Normallösungen verwerten. Zur Ausscheidung des Jodes habe ich Anfangs Salzsäure angewendet. Es musste durch Versuche ermittelt werden, wie die Verdünnung und die Menge der Salzsäure die ausgeschiedene Jodmenge beeinflussen. Die auf $^1/_{10}$ normal Jod eingestellte Lösung des sauren Jodates (3·249 auf 1 L.), wurde bei verschiedenen Verdünnungen mit überschüssigem Jodkalium, und wechselnden aber gemessenen Mengen von Salzsäure versetzt. Das so ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulphat gemessen. Die Ergebnisse der von Herrn L. Winkler ausgeführten Versuche sind hier beigefügt. Bei diesen Versuchen wurden zu 10 kcm. der Jodatlösung, 20 Ccm. $^1/_{10}$ Jodkaliumlösung bei verschiedenen Verdünnungen zugesetzt. Bei der 1. Versuchsreihe wurden 10, bei der 2. jedoch 20 Ccm. Normalsalzsäure verwendet. Nach 20 Minuten hat man die ausgeschiedene Jodmenge mit derselben verdünnten Thiosulphatlösung (etwa 0·03 normal) gemessen.

1-te Versuchsreihe mit 10 Cc. normaler Salzsäure.

Wassermenge	verbrauchte Thiosulphatlösung.
0 Cc.	35·65 Cc.
60 «	35·60 «
160 «	35·60 «
360 «	35·60 «
760 «	35·55 «

Digitized by Google

2-te Versuchsreihe mit 20 Cc. normaler Salzsäure.

Wassermenge	verbrauchte Thiosulphatlösung.
0 kc.	35·65 kc.
100 «	35·63 «
250 «	35·65 «
350 «	35·65 «
750 «	35·65 «

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass die Verdünnung insofern von Einfluss ist, dass wenn man die Salzsäure nicht in grossem Ueberschusse anwendet, die Menge des ausgeschiedenen Jodes etwas mit der Verdünnung abnimmt. Constant war die Jodmenge in dem Falle, wenn die Salzsäure in grossem Ueberschusse zugegen war (2. Versuchsreihe), und man zur Vollendung des chemischen Vorganges vor dem Titriren einige Zeit gewartet hatte. Geringe Abweichungen hat man auch hier beobachtet, doch fallen dieselben schon innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, und sind daher bei der practischen Anwendung der Methode getrost zu vernachlässigen.

VOLHARD zeigte,* dass der Jodwasserstoff die Schwefelsäure in Lösungen nicht reduzirt, und dass bei der jodometrischen Methode von Bunsen nicht die Concentration der Schwefelsäure, sondern jene der schwefeligen Säure die Störungen verursacht. Da bei meinem Verfahren die schwefelige Säure nicht vorkommt, war es der Mühe wert zu versuchen, ob die Anwendung der Schwefelsäure statt der Salzsäure nicht vorteilhafter wäre. Zur Verminderung der Beobachtungsfehler wurden bei den folgenden Versuchen sowohl die Lösungen des Kaliumjodates (etwa 0·5 normal auf J.) wie auch die des Thiosulphates (beiläufig $^1/_5$ normal) stets in der Gewichtsburette gewogen.

3-te Versuchsreihe mit Schwefelsäure bei versch. Verdünnungen.

Jodatlösung in Grammen	Wasser zur Verd.	Normal Schwefels.	$^1/_5$ normal *KJ.*	Natriumthiosulphat verbraucht	Natriumthiosulphat auf 10 gr. Lösung	Differ. von Mittel %
13·011	0 Cc.	50 Cc.	50 Cc.	64·370	49·474	+0·04
12·278	0 «	50 «	50 «	60·815	49·532	+0·08
25·562	0 «	100 «	100 «	126·475	49·477	—0·03
12·607	1000 «	50 «	50 «	62·430	49·519	+0·05
25·650	1500 «	100 «	100 «	126·920	49·481	—0·03
26·562	2000 «	100 «	100 «	129·720	49·480	—0·03
				Mittel:	49·491	

* Liebig's Annalen B. 242. S. 93.

Digitized by Google

4-te Versuchsreihe mit veränderlichen Mengen der Schwefelsäure und des Jodkaliums.

Jodatlösung in Grammen	Wasser zur Verd.	Normal Schwefels.	1/5 normal KJ.	Natriumthiosulphat verbraucht	Natriumthiosulphat auf 10 gr. Lösung	Differ. von Mittel %
10·170	0 Cc.	50 Cc.	20 Cc.	49·910	49·077	+0·05
20·249	0 «	50 «	20 «	99·930	49·065	+0·03
9·788	100 «	25 «	10 «	48·000	49·042	—0·01
19·668	0 «	50 «	20 «	96·460	49·045	—0·01
9·913	100 «	25 «	10 «	48·610	49·035	—0·03
19·804	50 «	50 «	20 «	97·125	49·045	—0·01
				Mittel:	49·049	

Aus den Versuchen geht hervor, dass man mit Schwefelsäure viel constantere Werte erhält, und dass die ausgeschiedene Jodmenge hierbei durch die Verdünnung nicht beeinflusst wird, vorausgesetzt, dass man zu der Jodatlösung mindestens 5 Aequ. Schwefelsäure und wenigstens 2 Aequ. Jodkalium oder von den beiden etwas mehr zusetzt. Die Versuche zeugen dafür, dass die Anwendung der Schwefelsäure bei genauen Versuchen der Salzsäure vorzuziehen ist.

Zur Beurteilung dessen, ob die absolute Menge des ausgeschiedenen Jodes die richtige ist, habe ich die Jodmenge, welche durch das saure Kaliumjodat ausgeschieden wurde, mit direct abgewogenen Jodmengen verglichen. Zu diesem Zwecke wurde reines Jod mit 0·5% Jodkalium und 20% frischgebranntem Kalk zerrieben und bei 100° C. sublimirt. Aus dem so gereinigten Jod wurde $^1/_{10}$ Normallösung dargestellt. 50 Ccm. dieser Lösung ebenso die Jodmenge, welche durch 50 Ccm. der $^1/_{10}$ Kaliumjodatlösung ausgeschieden worden sind, hat man mit derselben Thiosulphatlösung aus der Gewichtsbürette titrirt.

50 Cc. Jodlösung erforderte an Thiosulphatlösung	95·53 gr.
50 « « « «	95·54 «
im Mittel	95·535 gr.
50 Cc. Kaliumjodatlösung erforderte nach der Jodausscheidung an Thiosulphatlösung	95·70 gr.
50 Cc. Kaliumjodatlösung erforderte nach der Jodausscheidung an Thiosulphatlösung	95·70 «
im Mittel	95·70 gr.

Nach den beiden Mitteln erscheint die aus der Kaliumjodatlösung ausgeschiedene Jodmenge um 0·18% grösser. Ob diese geringe Abweichung von den Schwierigkeiten der Herstellung der

Digitized by Google

Normaljodlösung, oder von den Fehlern der Atomgewichte, oder aus den Verunreinigungen des Kaliumjodates herstammt, lässt sich nicht bestimmt entscheiden. Herr L. WINKLER beschäftigt sich gegenwärtig unter meiner Leituug mit der genauen Bestimmung des Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, und benützt zu diesem Zwecke nach seinem Verfahren die Jodometrie; aus diesem Anlasse habe ich ihn beauftragt, diese Frage, namentlich die Darstellung des reinen Kaliumjodates sowie die Bestimmung des mit Hilfe desselben abscheidbaren Jodes genau zu studieren.

Den Anforderungen der Praxis genügt das saure Kaliumjodat auch auf Grund der bisherigen Erfahrungen vollständig, so dass man diese Verbindung als Grundlage zur Herstellung und Controlirung der Eingangs erwähnten 4 Normallösungen annehmen kann, mag man zur Ansäuerung Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschuss anwenden.

In Ermangelung einer Präcisionswaage kann man die fragliche Urlösung folgendermaassen herstellen. Man trocknet das reine saure Kaliumjodat bei 100° C. aus, und wiegt davon 32·4 gr. möglichst genau ab, dann löst man diese Menge in so viel destillirten Wasser, dass die Lösung 5000 gr. wiegt. Von dieser Lösung werden 500 gr. auf 1 Liter verdünnt, wodurch man eine den practischen Anforderungen hinreichend genaue $^1/_{10}$ normale Jodlösung bekommt, welche ohne wesentliche Veränderung lange Zeit aufbewahrt werden kann. Mit Hilfe diese Urlösung kann man nach dem weiter unten angeführten Verfahren, die oft erwähnten 4 Normallösungen jederzeit darstellen; und controliren.

Das gröblich zerstossene käufliche Natriumthiosulphat, welches an der Oberfläche oft verwittert und verändert ist, wird zweckmässig in einem mit Filterpapier lose verstopften Trichter mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis etwa die Hälfte sich aufgelöst hat. Von dem rückständigen Teil macht man eine beiläufig 3% Lösung. Nach 1—2 Tagen scheidet sich häufig etwas Schwefel ab, den man abfiltrirt. Man misst dann von der $^1/_{10}$ Kaliumjodatlösung 100 kcm. ab, setzt 4 gr. Jodkalium und etwa 100 kcm. Normal-Schwefelsäure hinzu. Das ausgeschiedene Jod wird nun mit der obigen Thiosulphatlösung mit Hilfe der Gewichtsburette titrirt. Zur Entfärbung sind beiläufig 80—85 gr. erforderlich. Damit man das

Digitized by Google

Ende der Reaction schärfer beobachten könne, setzt man, wenn die Jodlösung nur mehr eine schwachgelbe Farbe hat, einige Ccm. frische Stärkelösung zur Flüssigkeit, und giebt die letzten Tropfen der Thiosulphatlösung vorsichtig so lange zu, bis der letzte Tropfen die blaue Flüssigkeit eben entfärbt hat. Man wiederholt den Versuch, und nimmt das Mittel. Das Zehnfache dieses Mittels von der empirischen Thiosulphatlösung wird in dem Literkolben eingewogen und auf 1 Liter verdünnt. Auf diese Art erhält man eine genaue $^1/_{10}$ Normalthiosulphatlösung.

Zur Darstellung der $^1/_{10}$ Normaljodlösung, stellt man zuerst eine Jodlösung dar, welche beiläufig 3% Jodkalium und 1·5% Jod enthält. Das käufliche sublimirte Jod kann zu diesem Zwecke verwendet werden. Man misst dann mit einem kleinen Messkolben 100 Ccm. der obigen $^1/_{10}$ Thiosulphatlösung ab, setzt etwas Stärke zu und ermittelt mit Hilfe der Gewichts-burette, wie viel zur deutlichen Blaufärbung aus der empirischen Jodlösung notwendig ist. Das Zehnfache dieser Menge wird in den Liter-Kolben hineingewogen und auf 1 Liter verdünnt, um die $^1/_{10}$ normale Jodlösung zu erhalten.

Man verfährt in ähnlicher Weise zur Darstellung der für Sauerstoff $^1/_{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung, und der für Brom $^1/_{10}$ Normalen Kaliumbromatlösung. Man stellt aus den betreffenden Verbindungen zuerst Lösungen dar, die etwas stärker als $^1/_{10}$ normale Lösungen sind. Dann wiegt man 100 gr. von den betreffenden Lösungen ab, setzt 5 gr. Kaliumjodid und 25 Ccm. conc. Salzsäure zu, und wartet einige Minuten, damit die Reaction zu Ende geht, und die Ausscheidung des Jodes vollständig erfolgt. Man ermittelt dann wieviel Ccm. der $^1/_{10}$ Thiosulphatlösung zur Entfärbung des Jodes erforderlich sind, nachdem man vor der vollständigen Entfärbung die Flüssigkeit durch einige Ccm. Stärkelösung blau gefärbt hat. Dann berechnet man wie viel Gramm der betreffenden Lösung 100 C.-Centimetern $^1/_{10}$ Thiosulphatlösung entsprechen, und verdünnt diese Menge auf 1 Liter. Bei Herstellung der Kaliumbromatlösung verwendet man bei Abscheidung des Jodes statt der Salzsäure zweckmässiger 100 Ccm. normale Schwefelsäure.

Auf die angegebene Weise kann man die Lösungen in jedem Augenblicke controliren, wenn es verdächtig erscheint, dass sie sich

Digitized by Google

aus irgend einem Grunde verändert hätten. Diese Prüfung kann natürlich mit je 10 oder 20 Ccm. der betreffenden Lösungen durch Abmessen mit der Pipette ausgeführt werden. Stellt sich hierbei heraus, dass eine der Lösungen schwächer geworden ist, so setzt man einige Gramme der betreffenden Substanz in die verdorbene Lösung, und stellt aus der so gewonnenen stärkeren Lösung die Normalflüssigkeit in der oben angegebenen Weise her.

Bei der Darstellung der Normallösungen kann es leicht geschehen, dass aus Versehen beim Wägen, oder wegen anderweitigen Fehlern sich ein gröberer Irrtum einschleicht. Stellt man die Lösungen wie oben angegeben auf einander bezogen ein, so ist es klar, dass wenn eine der Lösungen fehlerhaft ist, die anderen darauf bezogenen ebenfalls solche sind. Aus diesem Grunde ist es wünschenswert, dass die Urlösungen der drei Gruppen von Normallösungen, nämlich die Salzsäure, die Silbernitratlösung und die Lösung des sauren Kaliumjodates, auch untereinander gegenseitig controlirbar seien. Die Salzsäure und die Silbernitratlösung können leicht dadurch gegenseitig controlirt werden, dass man äquivalente Volume derselben mischt, mit etwas Salpetersäure versetzt und die trübe Flüssigkeit so lange kocht, bis sie sich geklärt hat. Dann filtrit man und versetzt eine Probe des Filtrates mit Salzsäure, eine andere Probe mit Silbernitrat. Keine der Proben darf einen sichtbaren Niederschlag absetzen, sondern höchstens eine schwache Trübung erzeugen, wenn die Lösungen in Ordnung sind.

Die Lösung des sauren Kaliumjodates kann man in folgender Weise controliren. Man misst 60 Ccm. der $^1/_{10}$ n. Kaliumjodatlösung ab, säuert stark mit Salpetersäure an, versetzt so lange mit einer verdünnten Natriumsulphitlösung, bis die Reduction eben vollendet ist, was durch Verschwinden der gelben Farbe des Jodes angezeigt wird. Wenn man dann 10 Ccm. der $^1/_{10}$ n. Silberlösung zusetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Jodsilber, den man nach dem Erwärmen abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit darf weder durch Silberlösung, noch durch Salzsäure einen stärkeren Niederschlag geben. Auf diese Art kann man sich leicht überzeugen, ob die Urlösungen und die auf dieselben eingestellten Normalflüssigkeiten mit einander in Uebereinstimmung sind oder nicht?

Digitized by Google

25.

ZUR ENTSTEHUNG VON NITRATEN UND NITRITEN BEIM VERDUNSTEN DES WASSERS.

Von der Königl. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in deren Generalversammlung vom 16. Januar 1889 preisgekrönte Arbeit.

Von Dr. SIGMUND NEUMANN.

Aus »Pótfüzetek a Természettudományi Közlönyhöz« (Ergänzungshefte zu den Naturwissenschaftlichen Mitteilungen), Heft VI. April 1889, p. 67—78.

(Hierzu 3 Abbildungen.)

Bei der Untersuchung des Wassers müssen wir unsere Aufmerksamkeit auf dessen Gehalt an Nitraten und Nitriten immer ausdehnen. Vom hygienischen Standpunkte ist es überaus wichtig, dass das Trinkwasser weder Nitrate noch Nitrite enthält, denn jenes Wasser, in welchem nur Spuren von Nitriten vorhanden sind, ist zu den «verdächtigen» zu zählen, da es wahrscheinlich mit faulenden organischen Substanzen in Berührung war. Es ist daher eine wichtige Frage, ob beim Eindampfen des untersuchten Wassers, welche Operation bei Analysen die erste ist, nicht etwa Nitrate oder Nitrite entstanden sind, und wenn ja, wie man im Wasser eben Nitrate und Nitrite suchen könne.

Mit der Frage der Bildung von Nitraten und Nitriten haben sich schon sehr viele Forsher befasst. Eine ältere Ansicht schreibt die Entstehung der Nitrate und Nitrite einer «prädisponirenden Wirkung» der Basen zu, wonach letztere die Säuren nicht nur binden, sondern ihre starke Neigung sich mit Säuren zu vereinigen, die Entstehung dieser hervorrufen. Besonders waren es DUMAS und DE MARTIGNY*, die sich mit dem Studium dieser Frage befassten.

* GRAHAM-OTTO. Anorg. Chem. Erste Abth. 374. Braunschweig 1863.

Digitized by Google

Letzterer fand «salpetersauren Kalk» in jener Kalkmilch, welche über Sommer mit ammoniakhältiger Luft in Berührung war.

Betreffend die Entstehung der Nitrite haben SCHÖNBEIN's im Jahre 1862[1] veröffentlichte Arbeiten grosses Aufsehen erregt. SCHÖNBEIN tropfte Wasser auf den Boden eines glühenden Platintiegels der Art, dass die LEIDENFROST'sche Erscheinung nicht entstehen soll. Die aufsteigenden Dämpfe condensirte er in Flaschen und hat in dem so angesammelten Wasser die salpetrige Säure mit Jodkalium-Stärkekleister nachgewiesen; dieses Wasser entwickelte sogar mit Kalilauge gekocht soviel Ammoniak, dass nicht nur das Curcumapapier gebräunt wurde, sondern auch der bekannte Nebel mit Salzsäure entstand. Diese Versuche hat er in Grossem mit Hilfe einer kupfernen Destillirblase ebenfalls ausgeführt. Er fand, dass die erhaltenen Reactionen nicht immer gleich stark waren, ja es kam sogar vor, dass überhaupt keine Reaction entstand. SCHÖNBEIN hat ausserdem noch beim Verbrennen von Holz und Kohle Nitrit erhalten, woraus er die Folgerung zog, dass bei jeder in feuchter Luft stattfindenden Verbrennung Ammoniumnitrit entsteht. Vergebens bemühte sich nach einem Jahr BOHLIG,[2] die Behauptungen dieses namhaften Gelehrten mit gründlichen Argumenten und Experimenten richtig zu stellen, LIEBIG[3] selbst ergreift die Feder, um SCHÖNBEIN in Schutz zu nehmen, wobei er besonders betont, dass die bisherigen Arbeiten SCHÖNBEIN's auch jetzt jeden Zweifel ausschliessen. BOHLIG legt besonders darauf Gewicht, dass SCHÖNBEIN die Luft vorher nicht reinigte, wogegen er die mit dem verdunstenden Wasser in Berührung kommende Luft im Vorhinein gewaschen hat und konnte dann im Destillat weder salpetrige Säure noch Ammoniak nachweisen. Hatte er aber die Luft vorher nicht gereinigt, so hat er mit der Witterung wechselnde Mengen von Nitrit gefunden, was beweist, dass die von SCHÖNBEIN gefundene salpetrige Säure schon in der Luft vorhanden war. Im Jahre 1864 befasst sich ZABELIN[4] mit der Lösung ähnlicher Fragen. Im

[1] Annal. Chem. Pharm. Bd. 124, p. 1.
[2] LIEBIG's Annalen Bd. 125, p. 21.
[3] Ebenda, p. 33.
[4] LIEBIG's Annalen Bd. 130, p. 82.

Digitized by Google

Allgemeinen bestätigt er BOHLIG's Beobachtungen, doch macht er die Erfahrung, dass wenn man in das reine aufgewärmte Wasser reines (Ammoniak- und Nitrit-freies) Papir oder Wolle gibt, so entsteht unter Mitwirkung der durchgesogenen reinen Luft Ammoniumnitrit.

Zehn Jahre später, 1874, befasste sich CARIUS[1] mit der Löslichkeit des Ozons, und studirte dabei auch dessen Wirkung auf Wasser und Stickstoff. Er zeigte zugleich mit SCHÖNE[2] gegenüber von SCHÖNBEIN und BABO, dass das Wasser mit Ozon kein Hydrogenhyperoxyd bildet, und dass Ozon auf das Wasser selbst in Gegenwart von Stickstoff nicht einwirkt; doch betrachtet SCHÖNE als erwiesen, dass der Stickstoff in Gegenwart von Wasser durch Ozon oxydirt wird. CARIUS anerkennt es zwar, dass der Stickstoff bei elektrischen Entladungen oder beim Verbrennen anderer Körper ebenfalls oxydirt wird, doch leugnet er, dass der Stickstoff vom Ozon bei Gegenwart von Wasser oxydirt wird oder, dass sich beim Verdampfen von Wasser an der Luft Ammoniumnitrit bilden würde. Seine Behauptungen beweist CARIUS mit sorgfältig ausgeführten Versuchen: zu diesem Zwecke hat er durch den Kolben, in welchem er Wasser verdampfen liess, mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschene Luft durchgeleitet und konnte Ammoniak, Salpetersäure oder salpetrige Säure auch dann nicht nachweisen, wenn er in das Wasser gut ausgewaschene Wolle gab. Hiedurch widerlegte er ZABELIN's diesbezügliche Ansicht.

Noch muss ich der Arbeit von LEEDS[3] erwähnen, der anlässlich seiner Studien über die Nebenproducte der Oxydation des Phosphors die Literatur über die Entstehung des Ammoniumnitrites sorgfältig und kritisch zusammenfasste, aber in dieser Richtung keine Versuche gemacht hat.

WEITH und WEBER[4] bestätigen die Beobachtungen von CARIUS, dass sich Stickstoff und Wasser nicht zu Ammoniumnitrit vereinigen; finden aber, dass Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd be-

[1] LIEBIG's Annalen Bd. 174, p. 1—53.

[2] Berichte d. d. chem. Ges. Bd. 6, p. 1224 und LIEBIG's Ann. Bd. 171, pag. 87.

[3] LIEBIG's Annalen, Bd. 200, p. 286.

[4] Berichte d. d. chem. Ges. 1874, p. 1745.

Digitized by Google

trächtliche Mengen Ammoniumnitrit liefern. Dasselbe fand später (1883) auch HOPPE-SEYLER.[1]

Neuerer Zeit haben sich FREDA (1878) und WARINGTON mit der Frage der Entstehung des Ammoniumnitrites während dem Verdampfen des Wassers befasst. FREDA's Arbeit war mir unzugänglich und habe sie nur erwähnt[2] gefunden. WARINGTON's Arbeit habe ich nur als Referat[3] gelesen, und werde auf seine Resultate zu reflectiren im Nachstehenden Gelegenheit haben.

Dass Ammoniumnitrit beim Verbrennen verschiedener Körper entstehen kann, ist erwiesen; so erhielt SAUSSURE[4] beim Verbrennen von Knallgas in der Luft Ammoniumnitrit. BÖTTGER[5] hat blos Wasserstoff an der Luft verbrannt, wobei sich ebenfalls geringe Mengen von Ammoniumnitrit bildeten; dasselbe haben ZÖLLER und GRETE[6] (1877) sowie auch WRIGHT[7] bestätigt. Dass aber der Stickstoff in Gegenwart von Alkalien — wie es SCHÖNBEIN behauptete — vom Ozon oxydirt würde, hat BERTHELOT[8] auf Grundlage von Experimenten entschieden widerlegt.

In neuerer Zeit herrscht die Ansicht, dass die Nitrate von den Bacterien zu Nitriten reduzirt werden. Nach MEUSEL[9] soll der Nitritgehalt der Brunnen- und Quellwasser ebenfalls daher rühren. Diese Ansichten sind aber noch nicht ganz entschieden.

Wie es aus dem Bisherigen ersichtlich ist, haben sich die Chemiker schon lange mit der Frage befasst, ob sich beim Verdampfen des Wassers an der Luft Nitrite bilden, und, wenn sich die Ansichten schwer klären wollten, so findet dies seine Ursache hauptsächlich darin, dass sie über keine verlässliche Reaction verfügten. Zum Nachweise der salpetrigen Säure hatte CARIUS noch die bekannte Probe mit Jodkalium-Stärkekleister benützt, welcher sich

---

[1] Berichte d. d. chem. Ges. 1883, Bd. 16, p. 1921.
[2] Berichte d. d. chem. Ges. 1878, p. 1385.
[3] Jahresbericht, 1881, p. 182.
[4] LIEBIG's Annalen Bd. 125, p. 34. Annales de Chemie Bd. 71, p. 282.
[5] Journ. f. prakt. Chemie 1862, p. 85.
[6] Berichte d. d. chem. Ges. 1877, p. 214.
[7] Jahresbericht 1878, p. 221.
[8] Compt. rend. Bd, 84, p. 6.
[9] Berichte d. d. chem. Ges. 1875, p. 1214.

Digitized by Google

aber nicht nur mit Nitriten, sondern auch mit vielen andern oxydirenden Körpern bläut; ja eine mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumstärkelösung nimmt nach längerem Stehen von selbst oder von dem Sauerstoff der Luft eine blaue Farbe an. Diese Unsicherheit der Reaction hat zu vielen Streitereien Anlass gegeben, ohne dass die Sache ins Reine gekommen wäre. Heute benützen wir zum Nachweise der salpetrigen Säure nicht mehr das Kaliumjodid, sondern wir haben viel empfindlichere und allein nur für diese charakteristische Reactionen. Von den vielen Reagentien, welche neuerer Zeit zum Nachweise der Nitrite empfohlen wurden, halte ich jene von GRIESS angegebenen zwei für die sichersten und empfindlichsten. Die Schwefelsäure-Lösung von Metaphenylendiamin[1] wird mit salpetriger Säure gelb; diese Färbung ist nach GRIESS so empfindlich, dass man in 1 Liter Wasser noch $^1/_{10}$ mgrm. salpetrige Säure erkennen kann. Doch halte ich dieses Reagens schon aus dem Grunde nicht für praktisch, weil die saure Lösung auch in gut verschlossenen Flaschen von selbst gelb wird. Viel sicherer und empfindlicher ist GRIESS' zweites Reagens. Wenn wir zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Nitritlösung erst Sulfanilsäure und 10 Minuten nachher einige Tropfen einer farblosen Naphtylamin-Lösung geben, so wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit schön rot[2]. Hier entsteht die Diazoverbindung des Naphtylamins, welcher nach GRIESS die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3SO_3$ zukommt; hieraus folgt natürlich, dass die Reaction nur bei Gegenwart von Nitriten entstehen kann, oxydirende Körper — selbst die Salpetersäure nicht ausgenommen — rufen die rote Färbung nicht hervor, wie ich mich hierüber auch selbst überzeugt habe.

Zum Nachweise der Nitrite habe ich bei meiner Arbeit ausschliesslich dieses überaus empfindliche Reagens angewendet. Doch habe ich die Schwefelsäure — wie dieses mittlerweile auch PERCY SMITH[3] getan hat — mit Salzsäure ersetzt. Ich habe das salzsaure Reagens viel empfindlicher gefunden als das schwefelsaure; so

[1] Fresenius Zeitschrift Bd. 17, p. 369.
[2] Berichte d. d. chem. Ges. 1879, p. 427.
[3] Chem. Centralbl, 1887, p. 1267,

Digitized by Google

entsteht in einer Lösung, welche im Liter $^1/_{100}$ mgrm. salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, mit Salzsäure angesäuert schon in 5—6 Stunden eine entschieden sichtbare rote Färbung, wogegen dieselbe Nitritlösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit dem GRIESS'schen Reagens selbst nach Tagen nicht im mindesten rot wird. Während der Arbeit habe ich ein Gemisch der salzsauren Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin immer vorräthig gehalten, somit habe ich mich zugleich überzeugt, dass die angewandte Salzsäure sowie Sulfanilsäure und das Naphtylamin keine Nitrite enthielten, denn das vorrätige salzsaure Reagens hat sich selbst nach Monaten nicht gerötet. Die Empfindlichkeit der so modificirten GRIESS'schen Reaction fand ich so gross, dass man in einem Liter Wasser $^5/_{1000}$ Milligramm salpetrige Säure (N_2O_3) noch nachweisen kann.

Die rote Färbung entsteht aber nicht unter allen Umständen. Wenn die Nitritlösung etwas concentrirter ist und wir nur wenig Reagens hinzufügten, so nimmt die Flüssigkeit statt einer roten eine lebhafte citrongelbe Farbe an; die gelbe oder gelbrote Farbe entsteht schon in solchen Lösungen, welche im Liter 5—6 mgrm. N_2O_3 enthalten. Wenn wir dagegen in eine ebenfalls concentrirtere Lösung überschüssige salzsaure Sulfanilsäure und Naphtylamin geben, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser mit roter Farbe löst. Die Reaction erscheint also mit der charakteristischen roten Farbe nur in verdünnten Lösungen, und zwar umso rascher, je wärmer die zu untersuchende Flüssigkeit ist. Diese vielen wechselnden Umstände machen die Reaction zu colorimetrischen Messungen — wie es von PERCY SMITH zu diesem Zwecke empfohlen wurde — meiner Ansicht nach untauglich. Besonders finde ich jenes Verfahren von SMITH nicht richtig, dass er die intensiver rote Flüssigkeit solange verdünnt, bis sie mit der helleren roten Farbe einer bekannten Nitritlösung übereinstimmt und berechnet dann die unbekannte Nitritmenge durch Multiplication aus der Grösse der Verdünnung. Dem gegenüber finde ich, dass die Intensität der roten Farbe mit dem Nitrit-Gehalte nicht proportional sei; so ist die Reaction einer Lösung, welche im Liter 1 mgrm. N_2O_3 enthält, nicht zehnmal so rot, als jene, welche $^1/_{10}$ mgrm. N_2O_3 pro Liter giebt. Wenn wir nämlich

Digitized by Google

erstere auf das Zehnfache verdünnen und durch gleich dicke Schichten beobachten, so werden wir sie für weniger rot finden als die Lösung mit $^1/_{10}$ mgrm. Ich kann ferner die Ansicht von HOPPE-SEYLER[1] nicht teilen, als würde das Wasserstoffsuperoxyd die GRIESS'sche Reaction stören, sondern das Nitrit wird vom Superoxyd einfach weiter oxydirt, wie es auch WURSTER[2] behauptet. Wenn wir in eine Nitritlösung H_2O_2 im Ueberschusse hinzufügen, so wird alles Nitrit oxydirt und wir können es mit der GRIESS'schen Reaction nicht mehr nachweisen; wenn wir dagegen zu einer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung so lange Nitrit geben, bis sie die bekannte Reaction des H_2O_2 mit Chromsäure nicht mehr zeigt, dann wird sie mit dem gehörigen Quantum Reagens je nach der Nitritmenge rot, respective gelb. Dass HOPPE-SEYLER in Gegenwart von H_2O_2 statt der GRIESS'schen Reaction einen braunen Niederschlag oder eine bräunlich-gelbe Färbung beobachtet hat, rührt wahrscheinlich von der Concentration der Nitritlösung her, wie ich es früher erwähnt habe.

Zum Nachweise der Nitrate haben wir keine sichere Reaction. Diesbezüglich kann ich auf die Arbeit WALDEN's[3] hinweisen, der die für Salpetersäure empfohlenen Reactionen eingehend studirt hat. Meinerseits habe ich die Diphenylamin-Reaction angewendet, obzwar dieselbe für Salpetersäure nicht charakteristisch ist, denn eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird auch von andern oxydirenden Körpern, sogar von Ferrichlorid gebläut. Die Diphenylamin-Reaction (deren Empfindlichkeit ich übereinstimmend mit WALDEN für 1 mgrm. NO_3 pro Liter fand) habe ich nur dann angewendet, wenn ich in der zu untersuchenden Flüssigkeit kein Nitrit gefunden habe. Die von PICCINI[4] empfohlene Methode, dass wir die Nitrate in saurer Lösung zu Nitriten reduciren sollen, halte ich, die Ansicht WAGNER's[5] teilend, nicht zweckmässig, denn sie führt leicht zu Irrtümern.

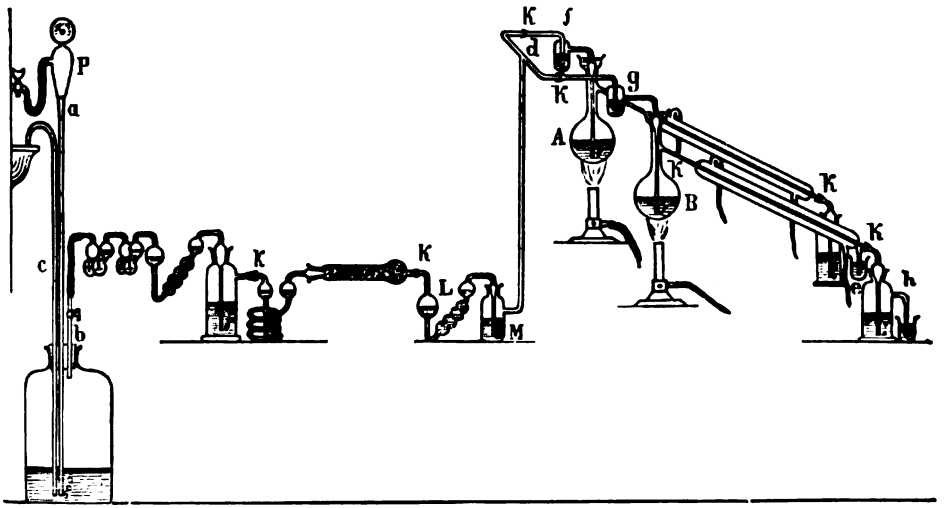
Nachdem ich die Literatur und die angewandten Reagen-

[1] Berichte d. d. chem. Ges. 1883, p. 1921.
[2] Berichte d. d. chem. Ges. 1886, p. 3206.
[3] Berichte d. d. chem. Ges. 1887. Ref. p. 740.
[4] Fresenius Zeitschrift für anal. Chemie 1880, Bd. 19, p. 354.
[5] Ebenda. Bd. 20, p. 329. 1881.

Digitized by Google

tien besprochen habe, übergehe ich auf meine Versuche bezüglich der Bildung der Nitrate und Nitrite.

Meine ersten Versuche waren, dass ich reines destillirtes Wasser über freier Flamme oder auf dem Wasserbade in offenen Gefässen verdampfen liess. Nun habe ich den Rückstand untersucht, und fand immer mehr oder weniger Nitrit darin; ja wenn die Nitrit-Reaction stärker war, konnte ich mit NESSLER's Reagens auch die Gegenwart von Ammoniak constatiren, was mit den Beobachtungen SCHÖNBEIN's übereinstimmt. Doch führen BOHLIG's, ZABE-



Figur 1.

LIN's, CARIUS' und WARINGTON's Arbeiten sowie der Umstand, dass unter scheinbar denselben Verhältnissen der Nitritgehalt des Rückstandes sehr verschieden war, zu dem Beweis, dass das Nitrit hier nicht in Folge der Verdampfung aus Wasser und Luft entstanden ist, sondern als Verunreinigung der Luft während des Verdunstens in das Wasser gelangte. Nun wiederholte ich diese Versuche mit gereinigter Luft im Kolben.

Vor allem musste ich einen passenden Apparat haben. (Fig. 1.) Die Ableitungs-Röhren der beiden Kolben (*A* und *B*) sind in die Mündungen der betreffenden LIEBIG'schen Kühler eingeschliffen, die unteren Enden der Kühler communicirten wieder mit den ent-

Digitized by Google

sprechenden Vorlagen — in diesem Falle zwei eingeschliffene Waschflaschen — mit ebenfalls gut eingeschliffenem Conuse. Die Luft habe ich nicht, wie meine Vorgänger, durch den Apparat durchsaugen lassen, sondern mit einer direct zu diesem Zwecke construirten Saug- und Druck-Vorrichtung durchgetrieben, und so war ich dessen sicher, dass in den Kolben Luft nur durch die Wasch-Vorrichtung gelangen konnte; denn, wenn der Apparat irgendwo nicht schliesst, so entweicht die Luft durch die entstandene Oeffnung, ohne dass sie in den Kolben gelangt wäre; wogegen es beim einfachen Durchsaugen vorkommen kann, dass die ungereinigte Luft durch eine hinter der Waschvorrichtung etwa entstandene Oeffnung unbemerkt durch das verdampfende Wasser gesaugt wird. Die Luft habe ich mit der Wasserluftpumpe *P* durch das Rohr *a* in die 10—12 literige Flasche als Luftbehälter und von da aus durch das mit einem Hahn versehene Ableitungs-Rohr *b* in die Waschvorrichtung getrieben.

Damit die grosse Flasche mit dem durch das Rohr *a* eindringendem und die Luft mit sich reissenden Wasser nicht voll wird, habe ich das Rohr *c* durch den dreimal durchbohrten Stöpsel der Flasche bis zum Boden hineingeschoben, damit es das überflüssige Wasser ableitet. Dieses Wasserableitungsrohr muss höher sein, als die Summe der Höhen der in der Waschvorrichtung und den Kolben befindlichen Flüssigkeitssäulen, da sonst der Druck gering ist und die Luft nicht durch das Rohr *b*, sondern ebenfalls durch das Rohr *c* durchgehen wird. Von dem Rohr *b* gelangt die Luft in zwei hintereinander geschaltete Geissler'sche Waschapparate, welche mit etwas Salzsäure angesäuertes Jodkalium enthalten, damit die Luft vom etwaigen Ozongehalt befreit wird. Die nun folgende Liebig'sche Kugelröhre und die Waschflasche enthalten Natronlauge; hernach kommt ein Winkler'sches Spiralrohr mit Natriumhyposulfit-Lösung, damit die vom Jodkalium etwa entweichenden Joddämpfe zurück gehalten werden. Das nun folgende Rohr ist mit in concentirter Schwefelsäure gelöstem Carbamid getränkten Bimsstein-Stücken gefüllt, damit die schwefelsaure Carbamidlösung die in der Luft vielleicht noch zurückgebliebene salpetrige Säure zer setzen soll. Endlich kommen die mit reinem Wasser gefüllten Liebig'sche Kugelapparate *L* und die Waschflasche *M*, von welch'

Digitized by Google

letzterer das Ableitungsrohr bei *d* sich abzweigt, damit die Luft durch noch zwei kleinere Waschflaschen in die zwei Verdampfungs-Kolben gelange. Die einzelnen Bestandteile dieser so zusammengestellten Waschvorrichtung waren mit gut eingeschliffenen Conusen (*k*) miteinander verbunden; nur der «Luftbehälter» war mit dem ersten GEISSLER'schen Waschapparat mittels Kautschukschlauch in Communication. Die Waschapparate habe ich deshalb in so verschiedenen Formen angewendet, damit die Luft in verschieden geformte Gefässe gelangend gut durchgemischt wird und mit der Waschflüssigkeit in innigere Berührung kommt.

Die eingeschliffenen Conuse habe ich mit einer Wachs-Vaselin-Salbe verdichtet, mit Ausnahme jener, welche sich am Halse der Verdampfungs Kolben befanden, damit das in der Wärme schmelzende Fett nicht in das Wasser gelangen soll. Um aber zu erreichen, dass auch diese Conuse gut schliessen sollen, habe ich die Mutterconuse mit je einem Tellerchen (siehe Figur) versehen, in welche ich reines Wasser gegossen habe.

Die Luft kann aber beide Kolben nur dann mit gleicher Schnelligkeit passiren, wenn die Hindernisse gleich sind; befindet sich z. B. in *A* mehr Wasser als in *B*, so wird die Luft nur durch den letzteren strömen. Dem vorzubeugen, habe ich die Ableitungsröhren der Vorlagen *C* und *D* mittels Kautschukschlauch mit den Glasröhren *e* und *h* verbunden, welche ich unter Wasser tauchte. Je nachdem nun die Luftströmung in einem oder dem andern der Kolben eine grössere war, habe ich das betreffende Glasrohr — im obigen Beispiele *h* — tiefer ins Wasser getaucht. Somit war auch das Ende des ganzen Apparates von der äusseren Luft verschlossen, so, dass nur die gereinigte Luft herauskommen, unreine Luft aber in den Apparat nicht eindringen konnte.

In jeden der beiden Kolben des so versehenen Apparates habe ich je 300 ccm. reines Wasser gegeben, welches ich vorher mit dem Griess'schen Reagens, mit Diphenylamin und mit Nessler's Lösung untersucht rein gefunden habe. Nun habe ich die lufttreibende Pumpe in Bewegung gesetzt und die Lampen unter den Kolben angezündet. Die Verdampfung habe ich solange fortgesetzt, bis der Inhalt der Kolben auf $^1/_5$ eingeengt war, was circa drei Stunden dauerte. Während dieser Zeit trieb ich durch jeden Kolben unge-

Digitized by Google

fähr 15—20 Liter gereinigte Luft durch. Hierauf entfernte ich die Flammen und habe den Luftstrom solange in Gang gelassen, bis der ganze Apparat abgekühlt war. Nun habe ich den Apparat auseinander genommen. Den Inhalt des Kolbens *A* habe ich so wie er war in einen engen, mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel gut verschliessbaren Cylinder gegossen, und habe darin mit dem salzsauren Griess'schen Reagens nach 24 Stunden eine sehr schwache — vielleicht einer Lösung von 0·005 mgrm N_2O_3 pro Liter entsprechende — Reaction beobachtet.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob diese minimale Menge Nitrit in Folge der Verdampfung entstanden ist, oder ob sie in dem destillirten Wasser in einer solchen Verdünnung ursprünglich vorhanden war, dass sie mit dieser Reaction nicht mehr nachweisbar war und durch die Concentration die Grenze der Reactions-Empfindlichkeit erreichte. Um dieses zu entscheiden, habe ich die im Kolben *B* zurückgebliebene concentrirte Flüssigkeit mit reinem Wasser, welches ich früher auf Nitrit prüfte, auf das ursprüngliche Volumen verdünnt. In dem so verdünnten Rückstand habe ich selbst nach zweimal 24 Stunden nicht die geringste Spur einer Färbung beobachtet, als Zeichen dessen, dass das im ersteren Rückstand gefundene Nitrit in einer unnachweisbaren Menge schon in dem ursprünglichen destillirten Wasser vorhanden war.

Die Diphenylamin-Reaction zeigten weder das in den Kolben zurückgebliebene noch in den Vorlagen sich angesammelte Wasser. Letztere röteten sich auch mit dem Griess'schen Reagens selbst nach zweitägigem Stehen im Glascylinder nicht im geringsten.

Diese Versuche habe ich öfters wiederholt, aber immer mit demselben Resultate. Es ist sogar vorgekommen, dass ich selbst in unverdünntem Rückstande kein Nitrit gefunden habe; was am entschiedensten beweist, dass sich in reiner Luft verdampfendem Wasser kein Nitrit bildet.

Nun habe ich meine Aufmerksamkeit der Wiederholung eines Versuches von Carius zugewendet, mit welchem er Zabelin's Behauptung, als würde bei Gegenwart von Wolle, Papier etc. als Folge der Verdampfung sich Nitrit bilden, zu widerlegen trachtet. Zu diesem Zwecke hat Carius unter Anderm — um sich auch darüber zu überzeugen, dass sich aus Luft und Wasser auch bei Gegenwart

Digitized by Google

poröser Körper kein Nitrit bildet — Platin-Spirale ins Wasser gegeben und während des Verdampfens reine Luft durchsaugen lassen. Damit ich bei diesen Versuchen mit voller Sicherheit vorgehe, habe ich nur die Luft einführende Röhre des Kolbens *A* mit 1½ Meter Platindraht so umgewickelt, dass die vom Wasser aufsteigenden Luftbläschen mit dem Platin öfter in Berührung kommen. Den Kolben *B* habe ich mit demselben Wasser wie *A* beschickt, und *ohne* Platinspirale bei Durchströmenlassen der gereinigten Luft (wie in den früheren Versuchen) einfach verdampft. Nach dem Bisherigen dürfte möglicher Weise nur im Kolben *A*, wo sich das Platin befindet, Nitrit entstehen; denn bildet oder richtiger zeigt sich in Beiden salpetrige Säure, so war die Luft, welche aus dem gemeinsamen Luftbehälter stammend und durch dieselbe Waschvorrichtung in beide Kolben gelangte, nicht gehörig gereinigt. Diese Versuche habe ich sonst ähnlich ausgeführt, wie ich es früher mit dem destillirten Wasser gethan habe, und kam zu demselben Resultate wie Carius, dass nämlich beim Verdampfen des Wassers auch, wenn Platin, welches die Eigenschaft Gase zu condensiren besitzt, zugegen ist, keine Nitrite entstehen. Zur Wiederholung dieser Versuche bewog mich jene Beobachtung, dass, als ich reines Wasser in offenen Platin-, Porzellan- und Glasschalen auf demselben Wasserbade gleichzeitig und in gleich langer Zeit verdampfte, und nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen verdünnte, so enthielt — so weit es mit der Griess'schen Reaction beurteilt werden darf — das im Platingefäss gewesene Wasser fast zweimal soviel Nitrit, als der Inhalt der beiden andern Schalen. Wie wir aber gesehen haben, entsteht beim Verdampfen des Wassers auch bei Gegenwart von Platin kein Nitrit, weshalb ich letztere Erscheinung so erkläre, dass das Platin die Condensirung der in der Luft vorhandenen salpetrigen Säure oder höherer Stickstoffoxyde begünstigt, wodurch dann das darin befindliche Wasser reicher an Nitrit wird.

Bei den bisher erwähnten Versuchen wurde das Wasser rasch verdampft, weshalb trotz der erhaltenen negativen Resultate es noch nicht ausgeschlossen erscheint, dass beim langsamen und lang dauernden Verdunsten des Wassers an der Luft keine Nitrite oder Nitrate entstehen. Damit ich mich auch hierüber überzeuge, habe ich etwas salzsaures Griess'sches Reagens in reines Wasser gegeben

Digitized by Google

und dieses dann in drei Teile geteilt. Den einen Teil habe ich in einen gut verschlossenen Glascylinder gegeben, den zweiten setzte ich in einer Porzellanschale der Einwirkung der freien Zimmerluft aus, und den dritten Teil habe ich unter einem von der äusseren Luft gut verschliessbaren Glassturze über conc. Schwefelsäure ebenfalls in einer Porzellanschale langsam verdunsten lassen. Nach 24 Stunden hatte sich der Inhalt des Cylinders nicht im geringsten geändert, zum Zeichen dessen, dass die angewandten Flüssigkeiten kein Nitrit enthielten. Die in der freien Zimmerluft verdunstende Flüssigkeit ist aber schon stark rot geworden, bis das unter dem Sturze befindliche Wasser sich schwach aber entschieden sichtbar gerötet hat. Aus dem liesse sich folgern, dass hier wirklich Nitrit entstanden ist, und zwar in der frei stehenden Schale vielleicht deshalb mehr, weil es mit einer grösseren Luftmenge (Massenwirkung?) in Berührung kam oder weil vielleicht unter derselben Zeit davon mehr verdunstete, als aus dem unter dem Sturze gewesenen Wasser, was die Bildung des Nitrites befördern konnte. Dem gegenüber ist aber auch das nicht ausgeschlossen, dass das Nitrit in der Luft schon vorhanden war und unter dem Sturze, wo verhältnissmässig wenig Luft war, konnte das Wasser nur Spuren der salpetrigen Säure lösen, hingegen kam der Inhalt der in der Zimmerluft befindlichen Schale mit mehr Luft in Berührung, konnte daher auch mehr Nitrit aufnehmen. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich den Versuch jetzt so wiederholt, dass ich die Luft aus dem Sturze, nachdem die Schale mit der Flüssigkeit darunter war, mit sorgfältig gereinigter Luft herausgetrieben habe und den Hahn versperrte. Die gleichzeitig mit dieser im Zimmer frei ausgesetzte Flüssigkeit begann sich schon nach 12 Stunden zu röten und war am andern Tag schon stark rot, wogegen die unter der Glocke in reiner Luft gehaltene Flüssigkeit selbst nach einer Woche keine Färbung zeigte. Hieraus folgt, dass Nitrite aus Luft und Wasser auch bei langsamer Verdünstung des Letztern nicht entstehen, es können aber Nitrite aus der Luft nach längerer Berührung in das Wasser gelangen, wenn die Luft eben mit Nitriten verunreinigt ist.

Somit habe ich meine Versuche mit reinem Wasser beendigt und bestätige auf dieselben gestützt die Resultate Bohlig's, Carius' und Warington's.

Digitized by Google

Nun habe ich meine Versuche mit den Lösungen von Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Calcium-Salzen fortgesetzt. Indem ich den Zweck meiner Arbeit hauptsächlich vom praktischen Standpunkte aus betrachtete und weil den Hauptbestandteil der natürlichen Wässer die Bicarbonate bilden: habe ich bei meinen Versuchen die Lösungen der Hydrocarbonate obiger Metalle angewendet. Es war aber keine leichte Aufgabe, diese in reinem Zustande darzustellen. Schon Bohlig beklagt sich, wie schwer es ist die Carbonate der Alkalien zu reinigen, er verspricht auch seine diesbezüglichen Resultate zu veröffentlichen, doch konnte ich diese nicht finden. Sämmtliche im Handel vorkommenden Präparate, welche ich zu prüfen Gelegenheit hatte, enthielten mehr oder weniger Nitrit. Ich war daher gezwungen die Darstellung von nitrit- und nitrat-freien Carbonaten und Bicarbonaten zu versuchen, was mir nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten auch gelungen ist.

Die Lehrbücher empfehlen zur Darstellung reiner Kali- oder Natronlauge die Auflösung des betreffenden Metalles in reinem Wasser. Dieses Verfahren war ohne Resultat; wenn ich nämlich metallisches Natrium in das in einer offenen Schale befindliche Wasser warf, so rannte das Metall als glühende Kugel auf der Oberfläche des Wassers hin und her und erhitzte sich dabei so, dass nicht nur der frei gewordene Wasserstoff, sondern wahrscheinlich auch ein Teil des umgebenden Stickstoffes oxydirt wurde, hierauf lässt wenigstens die in der erhaltenen Lauge gefundene salpetrige Säure schliessen. Den Versuch habe ich nun so wiederholt, dass ich ein erbsengrosses Stück des betreffenden Metalles in ein Platinnetz gewickelt schnell unter Wasser tauchte; so gelang es in einigen Fällen reine Lauge zu erhalten, aber nur dann, wenn das geschmolzene Metall aus dem Netze nicht heraus und auf die Oberfläche des Wassers kam, wo es sich mit der Luft berühren konnte.

Viel sicherer fand ich es, wenn ich die Schale unter eine Glocke stellte, welche oben mit einem Tubus versehen war, durch welchen ich die Luft erst aus der Glocke mit Kohlensäure austrieb und dann in das Wasser der Schale Natrium geworfen habe. Bevor ich nun in die Schale vom Neuen Metall fallen liess, musste ich einige Minuten warten, bis die erhaltene Lauge von der umgebenden Kohlensäure gesättigt und die so gebundene Kohlensäure mit

Digitized by Google

neuer ersetzt wurde. Wenn wir dieses versäumen, so kann es leicht vorkommen, dass in Folge der raschen Absorption der Kohlensäure Luft in die Glocke eindringt und unsere Mühe verloren geht. Auf diese Weise habe ich eine genügend concentrirte und reine Carbonatlösung erhalten.

Die Bicarbonate des Magnesiums und Calciums habe ich einfach so dargestellt, dass ich frisch ausgeglühte Magnesia, respective gebrannten Kalk in Wasser gegeben und mit der beim Verdampfungs-Apparat beschriebenen Waschvorrichtung gereinigten Kohlensäure so lange durch Wasser geleitet habe, bis ein grosser Teil des betreffenden Oxydes als Bicarbonat gelöst wurde. Die erhaltene Lösung war ebenfalls rein, wenn die concentrirte Lösung des ausgeglühten Kalkes oder der Magnesia in Salzsäure keine Nitrit-Reaction gab. Calciumbicarbonat habe ich auch so dargestellt, dass ich in eine möglichst reine Chlorcalcium-Lösung, Natriumcarbonat-Lösung gegossen und den erhaltenen Niederschlag von Calciumcarbonat so lange mit reinem Wasser gewaschen habe, bis das Waschwasser mit Lakmus geprüft nicht mehr alkalisch war. Wenn die salzsaure concentrirte Lösung des erhaltenen Calciumcarbonates sich mit dem Griess'schen Reagens nicht rötete, habe ich es wie vorher in Wasser gegeben habe und mit Kohlensäure gelöst.

Figur 2.

Bicarbonate oder überhaupt Carbonate in grösseren Quantitäten enthaltendes Wasser und Griess'sches Reagens kann man in dem schon erwähnten mit einem einfach eingeschliffenen Glasstöpsel versehenen Cylinder nicht zusammenbringen, weil die entwickelte Kohlensäure den Stöpsel hinausschleudert. Dem auszuweichen habe ich die in Figur 2 ersichtliche prouvette construirt, welche durch ihren eingeschliffenen und hohlen Glasstöpsel mit der auf den letztern angelöteten kleinen Waschflasche communicirt, so, dass die frei werdende Kohlensäure durch diese hinaus, äussere Luft aber in das Innere der Eprouvette nicht eindringen kann. Diesen kleinen Apparat kann man auch bei gasometrischen Arbeiten als Gasentwickler benützen, so z. B. kann man ihn als Wasserstoffapparat zweckmässig gebrauchen.

Mit den Lösungen der Bicarbonate habe ich sowohl einzeln

Digitized by Google

als zusammengemengt alle jene Versuche wiederholt, welche ich früher mit reinem Wasser ausführte. Das Resultat war aber hier auch nur dasselbe wie dort: Nitrate nnd Nitrite entstehen auch bei dem Verdampfen der Lösungen von Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Calciumhydrocarbonat nicht.

Um auch Versuche mit andern Salzlösungen dieser Metalle auszuführen, habe ich in gereinigter Luft ein Quellen-Wasser eingedampft, dessen Hauptbestandteile Calcium- und Magnesiumbicarbonat waren, es enthielt aber ausserdem noch Kalium- und Natriumsalze, Sulfate und Chloride, es war aber frei von Ammoniak, Nitrit und Nitrat. Nach beendigtem Eindampfen habe ich sowohl den Rückstand als das Destillat untersucht, und weder Salpetersäure noch salpetrige Säure gefunden.

Die bisher erwähnten Versuche habe ich mit den möglichsten Variationen öfters wiederholt. Bald habe ich den Luftstrom verlangsamt, bald beschleunigt; in letzterem Falle kam es einigemal vor, dass der Kolben-Rückstand kaum bemerkbare Nitritmengen enthielt, was wahrscheinlich daher rührt, dass die Waschapparate bei einem zu raschen Luftstrom ihre Aufgabe nicht erfüllen. Ferner habe ich versucht, das Wasser kürzere und längere Zeit verdampfen oder sieden zu lassen, doch fand ich bei sorgfältig ausgeführten Versuchen nie Nitrit.

Das bei den bisher verhandelten Versuchen angewandte Wasser enthielt kein Ammoniak. Carius veröffentlicht Versuche, bei denen er Ammoniak enthaltendes Wasser in gereinigter Luft verdampfen lies, ohne dass Nitrit entstanden wäre. Aus dem Bisherigen folgernd setzte ich auch diesmal nicht voraus, als hätte er sich geirrt. Doch haben mich die Behauptung von Gorup-Besanez [1], dass beim Verdampfen des Wassers an der Luft Ozon entsteht, sowie die Beobachtung von Baumert [2], Goppelsröder [3] und selbst von Carius, wonach das Ammoniak vom Ozon schon bei blosser Berührung zu Nitrit oder Nitrat oxydirt wird, zur Wiederholung dieser Versuche angeeifert.

Zu diesem Zwecke habe ich in den Kugelapparat L (Fig. 1)

[1] Roscoe-Schorlemmer. Ausf. Lehrb. d. Ch. 1877. I. Bd. p. 168.

[2] Poggendorff's Annalen, Bd. 89. p. 38.

[3] Journ. f. prakt. Chemie (2), Bd. 4. p. 139 u. 383.

Digitized by Google

eine concentrirte Ammoniak-Lösung gegeben. In beiden Kolben war reines Wasser, welches von der sonst gereinigten aber mit Ammoniak gesättigten Luft ebenfalls ammoniakalisch wurde. Die Versuche, welche ich mit ammoniakalischem Wasser ausführte, ergaben so variable Resultate, dass es schwer wäre daraus in irgend einer Richtung richtig zu schliessen. So fand ich bald in dem Inhalte des Einen bald des Anderen geringe Mengen Nitrit; auch das kam vor, dass in keinem — oder in kaum merklichen Spuren — Nitrit vorhanden war. Aus dem letzteren Umstand könnte man den Schluss ziehen, dass Nitrit auch beim Verdampfen von ammoniakhältigem Wasser nicht — oder wenigstens nicht in jedem Falle — entsteht. Meinen Versuch habe ich nun mit der grössten Sorgfalt noch einmal wiederholt.

Das Ammoniak war jetzt in der kleinen Waschflasche *f* vor dem Kolben *A*, bis die Waschflasche *g* eine 10%-ige Schwefelsäurelösung enthielt, damit in das reine Wasser des Kolbens *B* kein Ammoniak gelangen soll. Der Versuch dauerte fast drei Stunden, Nitrate und Nitrite konnte ich aber weder in den Kolbenrückständen noch im Destillat nachweisen.

Damit will ich aber die Beobachtung von Gorup-Besanez durchaus nicht bezweifeln. Die Umstände, unter welchen er die Bildung des Ozons * beobachtete, kann ich mit jenen des im Kolben verdampfenden Wassers nicht vergleichen. Es scheint aber, als würden auch hier Fälle vorkommen, dass Ozon entsteht, was ich daraus folgere, dass manchmal — besonders bei lang andauernden raschen Luftströmen — Nitrit entstanden ist oder wenigstens sich gezeigt hat. Es ist aber auch das nicht ausgeschlossen, dass sich in solchen Fällen unbemerkte Versuchsfehler eingeschlichen haben, welche meiner Aufmerksamkeit soweit entgingen, dass ich beim besten Willen auf ihre Spur nicht kommen konnte.

* * *

Wie wir gesehen haben, entstehen beim Verdampfen des Wassers an der Luft Nitrite und Nitrate auch dann nicht, wenn dass Wasser Calcium-, Magnesium-, Kalium- und Natrium-Salze ent-

* Liebig's Annalen. Bd. 161, p. 232.

Digitized by Google

hält. Es können also beim Eindampfen natürlicher Wässer keine Nitrite oder Nitrate entstehn, wie ich mich darüber mittels Versuch überzeugt habe.

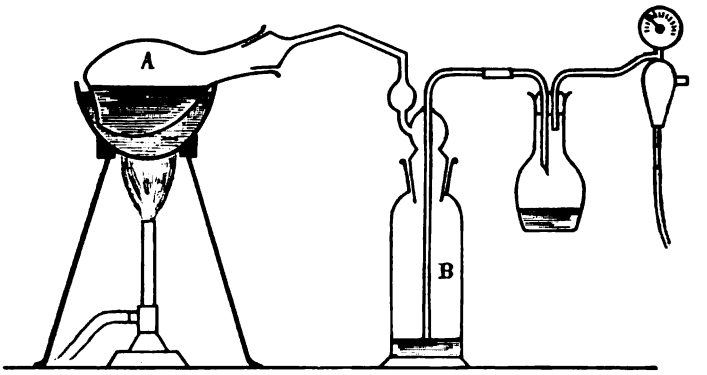
Aus diesem würde also folgen, dass die Vorsicht zur Verhütung der Bildung dieser Körper eine überflüssige wird. Nun concentriren wir aber das Wasser bei Untersuchungen durch Eindampfen in offenen Schalen, in welchem Falle zwar auch keine Nitrite und Nitrate entstehen, diese Körper aber von der Luft in das Wasser gelangen können. Wenn wir also nicht der Entstehung, so müssen wir einer Verunreinigung vorbeugen. Um unser Ziel leichter zu erreichen, müssten wir jene Quellen kennen, aus welchen der Nitrit- und Nitrat-Gehalt der Luft stammt.

Ueber die Entstehung der Nitrate und Nitrite habe ich schon Gelegenheit gehabt, Einiges zu erwähnen. Für uns ist die Frage von grosser Wichtigkeit, ob in der oder um die Flamme kein Nitrit entsteht? Schon Schönbein und später Carius behaupten, dass beim Verbrennen anderer Körper an der Luft auch ein geringer Teil des Stickstoffes ebenfalls oxydirt wird; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beim Verdampfen in offenen Gefässern das Nitrit von der Flamme in das Wasser gelangt. Diesbezüglich zeigte Warington, dass wenn er Wasser in der Nähe einer Gasflamme längere Zeit stehen liess, ohne dass es merklich verdunsten würde, es nitrit-hältig geworden ist; während, wenn er zum Erwärmen des Wassers keine Flamme, sondern einen von weiter Entfernung hergeleiteten Dampfstrom benützte, so war der Nitrit-Gehalt des Wassers viel geringer als im ersteren Fall. Salpetrige Säure kann also in das verdampfende Wasser von der Flamme oder ihrer Umgebung gelangen. Hierüber habe ich mich übrigens auch selbst überzeugt, teils durch Wiederholung des Versuches von Warington, teils so, dass ich durch zwei Waschflaschen, welche Wasser mit einigen Tropfen Griess'schem Reagens enthielten, Luft durchsaugen liess, und zwar in die eine Waschflasche die Luft von der Umgebung einer Flamme, in die andere aber von einer Entfernung eines Meters von dieser. Nach anderthalb Stunden war der Inhalt der in der Nähe der Flamme befindlichen Waschflasche schon rötlich, während in der andern derselbe noch die Farbe nicht änderte; nach 24 Stunden war der Erste schon ganz rot, der Zweite

Digitized by Google

hingegen war noch kaum rosa. Zur Entstehung des Nitrites in der Flamme giebt uns WRIGHT * den Aufschluss, dass derselbe von dem Ammoniak-Gehalte des Leuchtgases stammt.

Ferner ist es wahrscheinlich, dass das in der Umgebung der Flamme entstandene Ozon, welches v. THAN ** nachgewiesen hat, sowie auch das ebenfalls hier wahrscheinlich auftretende Wasserstoffsuperoxyd die Bildung des Nitrites befördern; TRAUBE fand nämlich beim Verbrennen von Kohlenoxyd (welches auch das Leuchtgas enthält) an feuchter Luft Wasserstoffsuperoxyd. Diese Ansichten unterstützen die Beobachtungen von BAUMERT, CARIUS etc. dass



Figur 3.

vom Ozon, und die Behauptung von HOPPE-SEILER, dass auch vom Wasserstoffsuperoxyd das Ammoniak zu Nitrit oxydirt wird.

Aus alldem erhellt, dass wir die Verunreinigung des Wassers mit Nitrit während des Verdampfens am einfachsten so verhüten, wenn wir es von der unreinen Luft absondern.

Zu diesem Zwecke habe ich vor Allem das Verdampfen im Vacuum versucht. In die Mündung des dickwandigen BUNSEN'schen Kolbens *A* (Figur 3) war ein hohler Stöpsel eingeschliffen, welcher durch das an den kürzern Schenkel der Waschflasche *B* angelötete Rohr mit der letzteren communicirte. Den längern Schenkel der Waschflasche habe ich mit einem kleineren Bunsen-Kolben, und

* Jahresbericht, 1880, p. 1362.

** Journal f. prakt. Chemie. Neue Folge. Bd. 1, p. 415.

Digitized by Google

diesen mit der Luftpumpe verbunden. Der Kolben *A* hat deshalb eine schiefe Lage, weil der feste Rückstand im Vacuum stark spritzt und somit das Communicationsrohr leicht verstopft würde. Der Zweck der Waschflasche ist, dass der Dampf darin condensiren soll und damit nach beendigtem Versuch die beim Oeffnen eindringende Luft gereinigt wird. Das in diesem Apparat eingedampfte Wasser wurde nie nitrit-hältig. Bevor ich aber denselben zum Eindampfen empfehlen würde, muss ich mich überzeugen, ob das Nitrit eines ursprünglich salpetrige Säure enthaltenden Wassers im Vacuum nicht verflüchtigt. Zu diesem Zwecke habe ich Ammonium-, Kalium-, Magnesium- und Calcium-Nitrit enthaltendes Wasser in dem eben beschriebenen Apparat eingedampft. Die Nitrite stellte ich durch Fällen des betreffenden Chlorides mit salpetrigsaurem Silber dar. Das Kaliumnitrit hat sich nicht verändert, wie ich mich nach Verdünnen des Rückstandes auf das ursprüngliche Volum mit Vergleichs-Reactionen überzeugt habe. Das Ammonium- und Magnesiumnitrit erlitten Veränderungen, und, wenn ich die Flüssigkeit zur Trockne eindampfte, verschwand alle salpetrige Säure. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass das Ammoniumnitrit von dem in der Lösung enthaltenen überschüssigen Salmiak zersetzt wurde (Frankland),* respective, dass das immer saure Chlormagnesium die salpetrige Säure aus dem Nitrit ausgetrieben hat. Die Versuche habe ich nun so wiederholt, dass ich die betreffende Lösung mit frisch ausgeglühtem Kalk alkalisch gemacht und dann zur Trockene eingedampft habe. Nun habe ich den Rückstand auf das ursprüngliche Volum gebracht und sowohl zu dem, als auch parallel zu derselben Menge der unverändert gebliebenen ursprünglichen Lösung gleiche Quantitäten Reagens gegeben. Nach kurzer Weile gaben beide Flüssigkeiten *gleichzeitig* und *gleiche* Reactionen zum Zeichen dessen, dass die mit Kalk alkalisch gemachte Nitritlösung im Vacuum zur Trockne eingedampft sich nicht ändert. Zu demselben Resultate gelangte ich auch mit den Nitratlösungen. Auf Orten, wo (wegen Mangel an Wasserleitung) keine Wasser-Luftpumpen vorhanden sind, ist das Eindampfen im Vacuum mit Schwierigkeiten verbunden und ist auch aus demselben Grunde die

* Chem. Centralbl. 1888, Heft 14.

Digitized by Google

von mir gebrauchte Luftreinigung nicht anwendbar. Als Ersatz hiefür habe ich die Kohlensäure, welche jeder leicht darstellen und reinigen kann, zweckmässig gefunden. Auch habe ich mich diesbezüglich überzeugt, dass bei Gegenwart von überschüssigem Kalk (welcher zwar zu dem schwach alkalischen Carbonat umgewandelt wird) weder die Nitrate noch die Nitrite eine Veränderung erleiden.

Das Wasser lässt sich auch in einer Retorte einengen, ohne dass es Nitrit aufnehmen würde, wenn wir es stark sieden lassen und nach dem Eindampfen noch heiss und rasch in die Eprouvette geben.

Meinerseits halte ich das Eindampfen im Vacuum für das sicherste. Wenn wir in einem Wasser Nitrit suchen, empfehle ich es selbst dann nicht zur Trockne einzudampfen, wenn wir es zur grösserer Sicherheit mit Kalk versetzten; sondern wir müssen uns mit dem Concentriren bis zu einem gewissen Grade begnügen. Auf den Apparaten sollen wir jede Kautschuk-Verbindung möglichst vermeiden; trachten wir eher die einzelnen Bestandteile mit einander zusammen zu löten oder mit gut eingeschliffenen Conusen zusammen zu fügen.

* * *

Die Resultate meiner Arbeit kurz zusammenfassend fand ich, dass — wie es übrigens vor mir auch Andere beobachtet haben — beim Verdampfen des Wassers in der Luft auch dann keine Nitrate und Nitrite entstehen, wenn dasselbe Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesium-Salze enthält.

Bei der Analyse natürlicher Wässer kann in das einzudampfende Wasser aus der Luft Nitrit gelangen. Um dieses zu verhüten ist es am zweckmässigten, das Wasser im Vacuum zu concentriren. Bei gehöriger Vorsicht können wir in einem Kohlensäurestrom oder bei raschem Sieden mit einer Retorte zum Ziele gelangen. Die überraschende Empfindlichkeit der Griess'schen Reaction macht das Einengen des Wassers vielleicht überflüssig, so dass meiner Ansicht nach das zu prüfende Wasser nur dann zu concentriren wäre, wenn die mit dem ursprünglichen Wasser erhaltenen Resultate zweifelhaft sind.

Digitized by Google

26.

BEITRÄGE ZUR KONSTITUTION DER SULFITE UND THIOSULFATE.[1]

Von ALFRED SCHWICKER.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom o. M. und Classenpräsidenten *Karl v. Than*.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesitő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 313—322.

Die vorliegende Mitteilung ist die Fortsetzung der angedeuteten Versuche meines vorläufigen Berichtes[2] über die Konstitution der Sulfite und Thiosulfate. Es lag in meiner Absicht, zu prüfen, ob die nach weiter unten angeführten Methoden dargestellten Natriumkaliumsulfite und die aus letzteren gewonnenem Thiosulfate isomer oder identisch seien.

Fasst man die schweflige Säure asymmetrisch (mit der Formel $H.\overset{VI.}{S}O_2.OH$) constituirt auf, so besitzen die beiden Wasserstoffatome verschiedene Stellungen, und es sind — worauf schon A. MICHAELIS[3] hinwies — isomere Doppelsalze möglich, mit Natrium und Kalium z. B.

$$K.\overset{VI.}{S}O_2.ONa \text{ und } Na.\overset{VI.}{S}O_2.OK.$$

Das erste Salz enthält das Kalium direct an Schwefel gebunden, das Natrium aber durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes; im zweiten Salze umgekehrt.

Im Laufe meiner Untersuchungen publicirte A. RÖHRIG[4] eine

---

[1] Diese Arbeit erschien auch: Berichte d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XXII. p. 1729.

[2] Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn Bd. VI, 151.

[3] GRAHAM-OTTO, Lehrb. d. Chem. I, 635.

[4] Journ. für prakt. Chem. 37, 250.

Digitized by Google

grössere Abhandlung über Sulfite, unter Anderem eine kurze Notiz und Analysen über Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite, zugleich behält sich der Verfasser das Recht der Veröffentlichung weiterer etwaiger Resultate vor. Dies berücksichtigend, stand ich von genaueren Untersuchungen der von mir dargestellten Natriumkaliumsulfite ab und gebe auch nachfolgend nur zwei Analysen der beiden bei den ersten Versuchen erhaltenen Salze, welche Hrn. RÖHRIG's Angaben im Wesentlichen bestätigen.

I. Eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrosulfit ($H.SO_3K$) wurde mit entsprechender Menge Natriumcarbonat gesättigt. Aus der Lösung schieden sich über Schwefelsäure im Exsiccator nach längerer Zeit gelbliche, harte Krystalle ab. Von der zwischen Filtrirpapier getrockneten Substanz gaben:

0·4728 gr, mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0·5378 gr. $NaKSO_4$
0·4980 gr. mit Königswasser oxydirt 0·6554 gr. Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $NaKSO_3+2H_2O$
$NaKO$ = 43·48%	43·82%
SO_2 = 36·14%	35·95%
$2H_2O$ = 20·38% (diff.)	20·22%
100·00%	100·00%

II. Aus einer concentrirten Lösung von Natriumkaliumsulfit, erhalten durch genaues Neutralisiren von Natriumhydrosulfit (HSO_3Na) mit äquivalenter Menge Kaliumcarbonat, schieden sich über Schwefelsäure kleine, gelbliche, undeutliche Krystalle ab.

0·9074 gr. der trockenen Substanz gaben 0·8960 gr. $NaKSO_4$ [2]
0·7708 gr, mit Bromwasser oxydirt 1·1340 gr. Baryumsulfat.

Hieraus ergiebt sich die Formel

$$NaKSO_3 + H_2O.$$

Gefunden	Berechnet $NaKSO_3+H_2O$
$NaKO$ = 48·74%	48·76%
SO_2 = 40·41%	40·00%
H_2O = 10·85% (diff.)	11·24%
100·00%	100·00%

[1] Im geglühten Rückstand wurde das Sulfat bestimmt; es berechnen sich für $NaKSO_4$ 60.76% SO_4, gefunden wurden 60.67%. Die Zusammensetzung des obigen Sulfites ist demnach: $NaKSO_3+2H_2O$.

[2] Als solches durch eine Bestimmung des SO_4 identificirt.

Digitized by Google

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Lösungen der Sulfite entsteht äthylsulfosaures Salz (STRECKER's Reaction).[1] Da es sehr wahrscheinlich ist, dass in der Aethylsulfosäure der Schwefel das Aethyl direct gebunden enthält, $C_2H_5 . SO_2 . OH$, so lässt es sich annehmen, dass das durch Aethyl substituirte Metall dieselbe Stellung einnahm. Somit stand zu erwarten — die asymmetrische Constitution der Natriumkaliumsulfite vorausgesetzt, — dass das Aethyl in dem einen Salze nur Natrium, im anderen aber nur Kalium ersetzen und daher die Reactionsproducte hier äthylsulfosaures Natrium, dort äthylsulfosaures Kalium sein würden:

$$Na . SO_2OK + C_2H_5J = C_2H_5 . SO_2 . OK + NaJ$$
$$K . SO_2ONa + C_2H_5J = C_2H_5 . SO_2 . ONa + KJ.$$

Das Aethyljodid wirkt in geschlossenen Röhren bei 140° C. glatt auf Sulfitlösungen. Eine durch die Temperatur und den Druck veranlasste moleculare Umlagerung — womit man die Entstehung der sulfosauren Salze bei der STRECKER'schen Reaction zu erklären suchte — ist nicht sehr wahrscheinlich, denn es wandelt Aethyljodid eine Sulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit vollständig in äthylsulfosaures Salz um. Einfache Substitution ist also wahrscheinlicher.

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhren zur Trockniss eingedampft und aus dem Rückstand mit heissem, starkem Alkohol Doppelverbindungen der äthylsulfosauren Salze mit Jodiden[2] ausgezogen und diese durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

I. $NaKSO_3 + 2H_2O$, erhalten aus Kaliumhydrosulfit durch Neutralisiren mit entsprechender Menge Natriumcarbonat, mit Aethyljodid in bezeichneter Weise behandelt, ergab aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt ein weisses, in Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung:

$$4C_2H_5 . SO_2 . OK, NaJ.$$

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 148, 90.

[2] BENDER, Ann. Chem. Pharm. 148, 98.

Digitized by Google

Bei der Analyse gaben:

I. 0·2172 gr. Subst. mit Schwefelsäure eingedampft u. geglüht 0·1194 gr. Sulfat.[1]
II. 0·2626 « « « « « « « 0·1440 « «
I. 0·2706 « « « Sibernitrat gaben 0·0864 gr. Jodsilber.
II. 0·8956 « « « « « 0·2904 « «

	Gefunden I.	II.				Berechnet
Na, $2K_2=23·75$;	23·74%	---	---	---		24·12%
$J=17·26$;	17·51 «	---	---	---		17.11 «

II. $KNaSO_3+H_2O$, durch Neutralisation von Natriumhydrosulfit mit Kaliumcarbonat, wurde mit Aethyljodid erhitzt, es resultirte ein weisses, glänzendes Salz, dessen Zusammensetzung: $4C_2H_5 . SO_2ONa+KJ$ gefunden wurde.

I. 0·6162 gr. Substanz gaben 0·3318 gr. Sulfat.[2]
II. 0·5770 « « « 0·3106 « «
III. 0·1190 « « « 0·0666 « «
0·2706 « « « 0·0914 « Jodsilber.

	Gefunden I.	II.	III.				Berechnet
K, $2Na_2=19·01$;	19·01;	18·90%	---	---	---		18·87%
$J=18·26$%	---	---	---	---	---	---	18·29 «

Die erhaltenen Werte sind nur annähernde. Bei der bekannten schwierigen Reindarstellung der auf diesem Wege erhaltenen sulfosauren Salze ist es nicht anders möglich. Auch trübten Nebenreactionen (Umsetzung der gebildeten Jodide mit den äthylsulfosauren Salzen) die Resultate einigermaassen. Als unumstösslicher Beweis kann die angeführte Reaction nicht gelten, doch ist aus ihr das Streben des Aethyls, in den Sulfiten immer nur an *einer* bestimmten Stelle ein Metall zu substituiren, klar ersichtlich.

Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite mit sauren Sulfiten.

Natriumsulfit giebt mit saurem Natriumsulfit keine Doppelverbindung, ebensowenig Kaliumsulfit mit Kaliumhydrosulfit. Aus den Lösungen krystallisiren wieder Natriumsulfit resp. Kaliumhydrosulfit aus.

---

[1] Dieser Rückstand war einer Analyse zufolge $2K_2SO_3+\frac{1}{2}Na_2SO_4$.
[2] Es erwies sich in diesem Falle als $2Na_2SO_4+\frac{1}{2}K_2SO_4$.

Digitized by Google

Mischt man aber im Verhältniss der Moleculargewichte Lösungen von Natriumkaliumsulfit (I oder II) mit Natriumhydrosulfit, oder sättigt eine Natriumhydrosulfitlösung (2 Moleculargewichte) mit ungenügender Menge ($^1/_2$ Moleculargewicht) Kaliumcarbonat, so scheiden sich aus den entsprechend eingeengten Lösungen nach dem Erkalten (bei den nicht erhitzten nach einiger Zeit) wohlgebildete, grosse, ineinander verwachsene weisse Krystalltafeln ab. Die trockene Substanz hat die Zusammensetzung $HKNa_2(SO_3)_2+4H_2O$ nach folgenden Daten der Analyse:

I. 1·2412 gr. Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0·8932 gr. Sulfat.*

II. 1·9240 gr. Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1·3672 gr. Sulfat.

III. 1·6190 gr. Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1·1620 gr. Sulfat.

I. 0·4404 gr. Substanz mit Bromwasser oxydirt gaben 0·6414 gr. Baryumsulfat.
II. 0·6456 « « « « « « 0·9410 « «
III. 0·4800 « « « « « « 0·7478 « «

	Gefunden						
	I.	II.	III.				Berechnet
Na_2K	26·71;	26·37;	26·64%	---	---	---	26·73%
SO_3	50·02;	50·05;	50·62 «	---	---	---	50·50 «

Dieses Doppelsalz ist beständig, erst nach längerem Stehen dunstet schweflige Säure ab; in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, wird es nach längerer Zeit feucht, und beim Oeffnen ist ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Beim Erhitzen und Glühen giebt es schweflige Säure ab, verhält sich also wie die schwefligsauren Salze. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt sauer und verbindet sich im concentrirten Zustande unter Wärmeentwickelung mit Aceton, was auf das Vorhandensein eines sauren Sulfites (oder vielleicht Pyrosulfites) deutet.

Salze von derselben Zusammensetzung wie das oben besprochene entstehen, wenn man Natriumsulfitlösung mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfit zum Krystallisiren bringt oder durch die heissen concentrirten Lösungen der beiden Natriumkaliumsulfite

* Dieses war $Na_2SO_4+\frac{1}{2}K_2SO_4$, worin 62.87% SO_4 sich berechnen; wiederholte Bestimmungen ergaben 62.61—63.00% SO_4.

Digitized by Google

Schwefeldioxyd leitet, bis dessen Geruch wahrnehmbar wird. Nach dem Erkalten der Lösungen scheidet sich das Salz aus. — Diese Salze scheinen mit dem schon beschriebenen identisch zu sein, so ist z. B. die Löslichkeit in Wasser bei allen annähernd gleich, bei 15° C. ungefähr 69·0 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile Wasser. Doch zeigten sich auch Abweichungen (z. B. in der Krystallgestalt), welche noch eingehenderes Studium erfordern.

Aus einer concentrirten Mischung von Natriumkaliumsulfitlösungen mit äquivalenten Mengen *Kaliumhydrosulfit* krystallisiren über Schwefelsäure nach einigen Tagen glänzende, wasserhelle Prismen, deren Zusammensetzung $HNaK_2(SO_3)_2+3H_2O$ ist und welche ihrem Verhalten nach den obigen Salzen gleichen.

I. 0·8280 gr. Substanz gaben 0·6430 gr. $K_2SO_4+\frac{1}{2}Na_2SO_4$.
II. 0·8580 « « « 0·6680 « « «
0·4380 « « « 0·6600 « Baryumsulfat.

	Gefunden I.	II.						Berechnet
K_2Na	32·01;	32·08%	---	---	---	---	---	31·96%
SO_3	50·68%	—	---	---	---	---	---	50·63 «

Natriumammoniumsulfit.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine concentrirte Lösung von Natriumhydrosulfit scheiden sich bald kleine, farblose Krystalle in grosser Menge ab; nach dem Umkrystallisiren erhält man sie in grösseren Tafeln. Ihre Zusammensetzung ist:

$$H(NH_4)Na_2(SO_3)_2+4H_2O.$$

Von der Substanz gaben:

I. 1·3164 gr. mit Schwefelsäure 0.6310 gr. Natriumsulfat.
II. 1·2790 « « « 0·6060 « «
III. 1·2620 « « « 0·6014 « «
1·0450 « « Bromwasser oxydirt 1·6398 gr. Baryumsulfat.
1·0840 « in Chlorid nmgewandelt, mit Platinchlorid 0·3670 gr. Platin = 0·0681 gr. Ammonium.

	Gefunden I.	II.	III.					Berechnet
Na	15·51;	15·33;	15·41%	---	---	---	---	15·58%
NH_4	6·24%	---	---	---	---	---	---	6·07 «
SO_3	53·87 «	---	---	---	---	---	---	53·87 «

Digitized by Google

Dieses Salz ist beständig, verliert erst nach längerem Stehen Ammoniak und schweflige Säure. Im Luftbade bis 130° C. erhitzt gehen Ammoniak, Wasser und schweflige Säure ab, als Rückstand bleibt Na_2SO_3. Es berechnet sich hiefür ein Gewichtsverlust von 57·57%, gefunden wurden 57·40 und 57·62%.

In 100 Gewichtsteilen Wasser lösen sich bei 15° C. 48·5 Gewichtsteile; bei 12·4° C. 42·3 Gewichtsteile des Salzes. Die Lösungen reagiren sauer. — Dieses Salz scheint mit dem von MARIGNAC* beschriebenen identisch zu sein.

Es entsteht auch bei ungenügender Sättigung einer concentrirten sauren Ammoniumsulfitlösung mit Natriumcarbonat; mit dieser Darstellungsweise erhielt neuestens TAUBER** ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung er durch die Formel $2Na_2SO_3+(NH_4)_2S_2O_5+10H_2O$ wiedergiebt.

Die hier beschriebenen sauren Doppelsalze können auch als *Pyrosulfite* aufgefasst werden, indem man ihre Formeln verdoppelt. Es wären dann 1) $2Na_2SO_3+K_2S_2O_5+9H_2O$;
2) $2K_2SO_3+Na_2S_2O_5+7H_2O$ u. 3) $2Na_2SO_3+(NH_4)_2S_2O_5+9H_2O$. Diesbezüglich will ich Versuche anstellen.

Natriumkaliumthiosulfate.

A. Das unter I. angeführte Natriumkaliumsulfit wurde in Thiosulfat überführt, und zwar auf folgende Weise: Zur Sulfitlösung fügte man bis zur dauernden gelblichen Färbung eine frisch bereitete concentrirte Lösung von Ammoniumpentasulfit. Nach dem Fortkochen des Ammoniaks wurde die Lösung von der sich abscheidenden kleinen Menge Schwefel abfiltrirt und auf dem Wasserbade entsprechend eingeengt. Dieses Verfahren erwies sich zweckmässiger, als das des Kochens mit Schwefel, wo, wie ich mich überzeugte, stets ein Teil des Sulfites unverändert bleibt.

In der Thiosulfatlösung schossen nach einigen Tagen grössere, tafelförmige, wasserhelle Krystalle an. Sie besassen die Zusammensetzung $NaKS_2O_3+2H_2O$.

---

* Jahresb. d. Chemie 1857, 118

** Jahresb. f. chem. Techn. 1888, 444

Digitized by Google

1·4660 gr. mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0·4290 gr. $NaKSO_4$.

0·9800 gr. mit Bromwasser oxydirt gaben 2·1800 gr. Baryumsulfat.

1·4660 « vorsichtig erhitzt verloren 0·2500 « Wasser.

Gefunden		Berechnet
NaK	=29·26%	29·52%
S_2O_3	=53.34 «	53·33 «
$2H_2O$	=17·05 «	17·13 «

Dieses Natriumkaliumthiosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich (100 Gewichtsteile bei lösen 15° C. 213·7 Gewichtsteile des Salzes), es besitzt das specifische Gewicht 1·970 (in Toluol und Benzin bei 15° C. bestimmt), sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 57° C.

Um über die Constitution dieser Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurde das Verfahren von H. Bunte* benützt. Aethylbromür (1 Moleculargewicht) wurde mit einer wässrigen Lösung des Natriumkaliumthiosulfates (1 Moleculargewicht) einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand, mit siedendem Alkohol ausgezogen, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissen Alkohol: *Kaliumäthylthiosulfat*, $KC_2H_5S_2O_3$, ein weisses, seideglänzendes Salz. Hiervon gaben:

I. 0·3800 gr. mit Schwefelsäure nach dem Glühen 0·1826 gr. Kaliumsulfat.**

II. 0·3876 « « « « « 0·1854 « «

Gefunden I.	Gefunden II.		Berechnet
K	=21·52; 21·44%		21·66%

Das Aethyl substituirte in diesem Natriumkaliumthiosulfat das an den zweiwertigen Schwefel gebundene Natrium; es lässt sich die Constitution durch die Formel: $SO_2 < \frac{OK}{SNa} + 2H_2O$ wiedergeben.

B. Das unter II. beschriebene Natriumkaliumsulfit wurde nach oben bezeichneter Weise in Thiosulfat verwandelt. Die Lösung schied nach einiger Zeit kleine tafelförmige, farblose Krystalle

* Berichte d. d. chem. Gesellsch. VII, 646.

** Als solches durch Analysen identificirt.

Digitized by Google

aus. Dieses Salz besitzt die gleiche Zusammensetzung $NaKS_2O_3 + 2H_2O$, ist aber mit dem vorhergehenden isomer.

I. 0·7454 gr. der Substanz gaben 0·5616 gr. $NaKSO_4$.
II. 1·1144 « « « « 0·8324 « «
I. 0·7540 « « « « mit Bromoxyd. 1·6600 gr. Baryumsulfat.
II. 0·7330 « « mit Silbernitratlösung gekocht 0·1080 « Schwefelsilber.
1·3270 « verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0·2300 « Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.					Berechnet
NaK	29·58;	29·31%	---	---	---	---	29·52%
S_2O_3	52·90;	53.78 «	---	---	---	---	53·33 «
$2H_2O$	17·33;	—	---	---	---	---	17·13 «

100 Gewichtsteile Wasser lösen bei 15° C. 205·3 Gewichtsteile des Salzes.

Das specifische Gewicht ist 1·930 (bei 15° C.), der Schmelzpunkt liegt bei ca 62° C.

Die wässrige Lösung, mit Aethylbromür erhitzt und dann in bekannter Weise behandelt, ergab *Natriumäthylthiosulfat* $NaC_2H_5S_2O_3$. Das Aethyl substituirte hier nur das an den Schwefel (S^{II}) gebundene Kalium.

I. 0·1636 gr. gaben 0·0700 gr. Natrinmsulfat.
II. 0·7698 « « 0·3358 « «
III. 0·8762 « « 0·3822 « «

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.				Berechnet
Na	13·86;	14·12;	14·12%	---	---	---	14·02%

Die Constitutionsformel dieses Thiosulfates ist demnach

$$SO_2 < \begin{matrix} O \cdot Na \\ S \cdot K \end{matrix} + 2H_2O.$$

Beiläufig erwähne ich, dass das Natriumäthylthiosulfat aus wässerigem Alkohol mitunter in langen, dünnen, klaren Nadeln krystallisirt. Diese scheinen ein Molekül Krystallwasser zu enthalten, trüben sich aber rasch und zerfallen in ein weisses Pulver.

0·6260 gr. der frisch dargestellten trocknen Substanz gaben 0.2498 gr. Natriumsulfat.

Gefunden						Berechnet für $C_2H_5NaS_2O_3 + H_2O$
Na = 12·92%	---	---	---	---	---	12·70%

*

Digitized by Google

Mit Jod geben diese Natriumkaliumthiosulfate tetrathionsaures Salz, beide aber *tetrathionsaures Kalium*, wohingegen doch aus dem Salze $K.S.SO_3Na$ Natriumtetrathionat zu gewärtigen ist. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich dahin, dass das aus diesem Salze bei der Einwirkung von Jod als Jodid austretende Kalium gleichzeitig auf das entstandene *tetrathionsaure Natrium* substituirend wirkt und sonach immer nur das beständigere und schwerer lösliche *Kaliumtetrathionat* entsteht. Dies bestätigt auch der Versuch: fügt man zu einer Lösung von *Natriumthiosulfat*, in welcher eine genügende Menge Jodkalium gelöst ist, Jod, so bildet sich nur *Kaliumtetrathionat*.

Analog verhält es sich bei der Umsetzung der Natriumkaliumthiosulfate mit Silbernitrat. Die Lösungen beider Salze in molecularen Verhältnissen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung vermischt, scheiden plötzlich oder nach einigen Augenblicken perlglänzende Schuppen in grosser Menge ab, welche sich in Wasser sehr schwer, hingegen in heisser Ammoniakflüssigkeit leicht lösen, und beim Erkalten dieser Lösung in grösseren Blättchen sich wieder abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist: $KAgS_2O_3+NH_3$. Von dem trockenen Salz gaben:

I. 0·6838 gr. mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und mit Salzsäure gefällt 0·3570 gr. Chlorsilber.

II. 2·1140 gr. in Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff gefällt 0·9520 gr. Schwefelsilber.

I. 2·1140 gr. nach Entfernung des Silbers mit Bromwasser oxydirt, eingedampft und geglüht, 0·6736 gr. Kaliumsulfat.

II. 1·7142 gr. ebenso, 0·5428 gr. Kaliumsulfat.

0·8778 gr. oxydirt, nach Entfernung des Silbers und der Salpetersäure mit Baryumchlorid gefällt, 1·4694 gr. Baryumsulfat.

1·3540 gr. verloren bei 100° C. 0·0860 gr. Ammoniak.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Ag	39·28;	39·21%	39·13%
K	13·96;	14·18 «	14·13 «
S_2O_3	40·25%	—	40·57 «
NH_3	6·29 «	—	6·17 »
			100·00%

Dieses *Kaliumsilberthiosulfat-Ammoniak* ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzt sich aber in der Hitze unter

Digitized by Google

Bräunung und Ammoniakverlust; beim Glühen entweichen auch Schwefligsäure und Schwefel. Bei 100° C. verliert es nur Ammoniak, als Rückstand bleibt ein graues Pulver. Es löst sich sehr schwer in Wasser und zersetzt sich die wässerige Lösung rasch unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen von Kaliumthiosulfatlösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Mischt man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, fügt man jedoch Chlorkalium oder Kaliumnitratlösungen hinzu, so scheiden sich sofort die perlglänzenden Blättchen des Kaliumsiberthiosulfat-Ammoniaks ab. Es erklärt sich aus dieser Reaction wieder das oben erwähnte, nicht erwartete gleiche Verhalten der isomeren Natriumkaliumthiosulfate.

Ein *Natriumsilberthiosulfat*, $NaAgS_2O_3 + H_2O$, beschrieb Lenz* als ein in Wasser schwer lösliches graues krystallinisches, sehr nnbeständiges Pulver, welches er beim Eintröpfeln von Silbernitratlösung in eine Lösung von Natriumthiosulfat als Niederschlag erhielt. Die Verbindung kann in einer beständigeren, schön krystallisirten Form erhalten werden, wenn man moleculare Mengen der Lösungen von Natriumthiosulfat und ammoniakalischem Silbernitrat mischt und die klare Flüssigkeit über Schwefelsäure stellt. Mit der allmählichen Absorption des Ammoniaks scheiden sich aus der Lösung wohlgebildete, wasserklare monokline Tafeln aus. Diese besitzen grosses Lichtbrechungsvermögen und können mitunter mit der Fläche von 1 qcm. erhalten werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Natriumsilberthiosulfat ist beständig, erst nach längerem Liegen bräunen sich die klaren Krystalle und werden undurchsichtig; beim Erhitzen sogleich. Wasser löst es sehr schwierig und ist die Lösung zersetzlich; Ammoniakflüssigkeit löst es schon in der Kälte sehr reichlich. — Bei 100° C. verliert das Salz nur Wasser und zurück bleibt ein graues krystallinisches Pulver.

---

* Ann. Chem. Pharm. 40, 94.

Digitized by Google

I. 1·1100 gr. in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0·5250 gr. Schwefelsilber.

II. 0·8666 gr. in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0·4740 gr. Schwefelsilber.

I. 1·5220 gr. verloren bei 100° C. 0·1080 Wasser.

II. 1·5838 « « « 100° C. 0·1104 «

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $NaAgS_2O_3+H_2O$
Ag	41·37;	41·16%	41·37%
H_2O	7·08;	6·97 «	6·89 «

Aus der ammoniakalischen Lösung des Natriumsilberthiosulfates fällt Alkohol eine weisse flockige Verbindung, aus welcher beim Trocknen viel Ammoniak entweicht, sie scheint $AgNaS_2O_3+NH_3$ zu sein. Die Analysen gaben keine constanten Werte.

Aus dem hier Mitgeteilten geht die Wahrscheinlichkeit einer asymmetrischen Constitution der Sulfite, sowie auch der Thiosulfate hervor. Die Existenz isomerer Natriumkaliumthiosulfate berechtigt die Thiosulfate mit den Sulfaten zu vergleichen, in welchen ein (extraradicales) Sauerstoffatom durch zweiwertigen Schwefel ersetzt ist.*

Noch bemerke ich, dass Hr. Dr. Alexander Schmidt, Privatdocent an der Budapester Universität, die krystallographischen Untersuchungen der oben beschriebenen Salze gütigst übernahm und dieselben demnächst veröffentlichen wird.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. K. v. Than, spreche ich für seine freundlichen Unterstützungen hiermit meinen besten Dank aus.

* Bunte, a. a. O., 648.

Digitized by Google

27.

DIE LÖSLICHKEIT DES SAUERSTOFFES IN WASSER.

Von L. W. WINKLER.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 24. Juni 1889 vom o. M. und Classenpräsidenten *Karl* v. *Than*.

Aus: «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 323—333.*

In meiner Abhandlung: «Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs»** ist es mir, wie ich glaube, gelungen, nachzuweisen, dass die von BUNSEN bestimmten Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Luft einer Correction bedürfen. Seither führten in dieser Richtung O. PETTERSSON und CLAS SONDÉN *** Messungen aus, welche meine Bestimmungen teils bestätigen, teils mit neuen Angaben erweitern.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die genauere Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

Der gelöste Sauerstoff wurde in bei verschiedenen Temperaturen (0—30° C.) mit Luft gesättigtem Wasser bestimmt, mit Anwendung der in meiner früheren Arbeit besprochenen jodometrischen Methode. Aus den erhaltenen Werten wurde auf Grund des Gesetzes von HENRY-DALTON der Absorptions-Coëfficient berechnet.

Zuvörderst wurde die zur Bestimmung des Sauerstoffs dienende Methode vervollkommnet. Der in den angewandten Reagentien gelöste Sauerstoff verursacht, — wie schon früher erwähnt

---

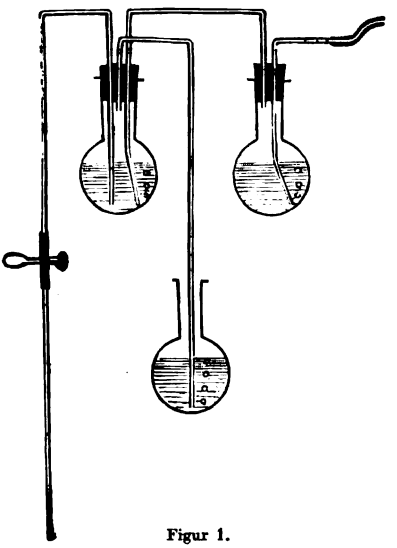
* Diese Arbeit erschien auch: Berichte d. d. chemischen Gesellschaft, Bd. XXII. p. 1764.

** Math. u. Naturw. Berichte aus Ungarn, Bd. VI. p. 176, und Berichte d. d. chem. Gesellsch. XXI. 2843.

*** Svensk Kemisk Tidskrift I, S. 17, und Berichte d. d. chem. Gesellsch. XXII. 1439.

Digitized by Google

wurde, — einen kleinen Fehler. Die dort angewandten Lösungen des Mangansalzes und des Natriumhydroxydes enthalten viel weniger Sauerstoff, als das mit Luft gesättigte Wasser, vermindern also die resultirenden Werte; die angewandte Salzsäure hingegen vergrössert dieselben in Folge ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Fehler sind einander entgegengesetzt, doch ist der durch Salzsäure eingeführte Fehler etwas grösser, und somit sind meine älteren Bestimmungen um einige Zehntel-Procente zu gross. Wo es sich um eine schnell auszuführende, praktische Methode handelt, wäre es nicht am Platze, dieses kleinen Fehlers wegen die Sache zu compliciren; bei diesen Bestimmungen hingegen, welche auf grössere Genauigkeit Anspruch erheben wollen, durfte dieser Fehler nicht vernachlässigt werden.



Figur 1.

Die Reagentien wurden noch concentrirter als früher angewandt. 80 gr. Manganchlorid ($Mn\ Cl_2 . 4H_2O$) wurden in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung 100 kcm. betrug; die mit Kaliumjodid versetzte Natriumhydroxydlösung war annähernd zwölfmal normal. In diesen so zu sagen gesättigten Lösungen mögen blos Spuren von Luft gelöst sein. Um den durch die Salzsäure veranlassten Fehler zu eliminiren, wurde die Luft daraus durch Auskochen und Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Hierzu diente folgender Apparat (Fig. 1):

Zwei Kochflaschen von ungefähr 100 kcm. Inhalt enthielten circa 20 procentige Salzsäure und diente die eine zum Waschen der Kohlensäure, welche aus einem Apparate continuirlich sich entwickelte. Die zweite Kochflasche war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, zum Zwecke des Einleitens von Kohlensäure und Ableitens unter Wasser, und endlich zum Aufnehmen eines rechtwinklig gebogenen, mit Quetschhahn versehenen Heber-

Digitized by Google

rohres, mittels dessen beim Gebrauch die Salzsäure abgelassen wurde. Der Inhalt beider Kochflaschen wurde, nachdem längere Zeit ein Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, aufgekocht, wo dann die absorbirte Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwich und auch die gelöste Luft mit sich riss. Zur vollständigen Entfernung der Luft wurde die Sättigung und Auskochung einigemale wiederholt.

Beiläufig will ich bemerken, dass die Luft nur auf diese Weise aus der Salzsäure vollständig zu entfernen ist; beim einfachen Durchleiten von Kohlensäure und Nichtaufkochen der Flüssigkeit erreicht man selbst nach längerer Zeit kaum den erstrebten Zweck.

Die folgenden Versuche sollen beweisen, dass die Reagentien keinen gelösten Sauerstoff enthielten und somit keinen Fehler verursachten.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Flaschen von ungefähr 200 Ccm. Inhalt benutzt, von welchen eine um genau 10 Ccm. grösser war. Sie wurden mit dem gleichen, mit Luft gesätigten Wasser gefüllt, alsdann wurde auf den Boden der kleineren Flasche 1—1 Ccm., der grösseren 6—6 Ccm. der Reagenzlösungen mittels einer langstieligen Pipette eingelassen. Nach dem Schütteln und Absitzen des Niederschlages wurden in die kleinere Flasche ungefähr 10, in die grössere circa 50 Ccm. der mit Kohlensäure gesättigten Salzsäure zugelassen und das ausgeschiedene Jod mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung titrirt. In beiden Flaschen waren gleiche Mengen Wassers; wenn also die Reagentien keinen Fehler verursachen, so müssen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleiche Mengen Thiosulfatlösung aufgehen. Dass es sich tatsächlich so verhält, beweisen die folgenden Versuche:

Grössere Flasche:		Kleinere Flasche:	
37·05	Ccm.	37·05	Ccm.
36·70	«	36·75	«
38·05	«	38·05	«
37·30	«	37·40	«

Weiterhin nahm ich auch wahr, dass der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers, gleichviel wie man auch dieses durchschüttle, nicht unabhängig ist von der Höhe der Wassersäule, somit diesen in Rechnung gezogen werden muss. Es empfiehlt sich am

Digitized by Google

besten die Löslichkeit der Gase auf eine Wassersäule von der Höhe = 0 zu beziehen. Die Endresultate meiner Arbeit sind alle darauf reducirt. Genügende Genauigkeit gewährt es, den *halben* Druck der Wassersäule zum Barometerstand zu addiren und diese Summe als den Luftdruck zu betrachten. Es ist vorteilhaft, zur Sättigung des Wassers mit Luft ein Gefäss zu wählen, in welchem die Höhe der Wassersäule nicht bedeutend ist und ferner die Proben tunlichst aus der Mitte des ganzen Wasserquantums zu nehmen. Hierdurch wird der vom Wasserdruck verursachte Fehler auf ein Minimum reducirt. Bei meinen früheren vorläufigen Bestimmungen liess ich den Druck der Wassersäule (circa 10 cm.) ausser Acht; es sind dafür auch die bei den jetzigen, genaueren Bestimmungen erhaltenen Werte etwas kleiner. Die Bestimmungen selbst wurden in folgender Weise ausgeführt.

Es wurde ein Ballon von circa 4 l. Inhalt, dessen Hals ein dreifach durchbohrter Kautschukstopfen verschloss, mit sorgfältig destillirtem Wasser halb gefüllt. In dem Stopfen waren 2 kurze, gerade Röhren und ein längeres, gebogenes Rohr befestigt (siehe Fig. 2); durch letzteres wurde reine Luft in das Wasser geleitet und der Inhalt des Ballons von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt. Die Luft wurde im Freien in einem mit Wasser gefüllten v. THAN'schen

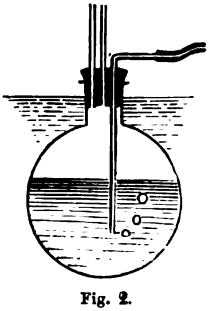


Fig. 2.

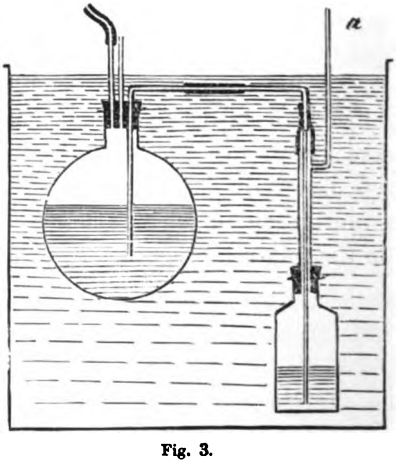


Fig. 3.

Gasometer gesammelt und in einigen LIEBIG'schen Kugelapparaten durch Natriumhydroxyd und verdünnte Schwefelsäure von ihrem Gehalte an Kohlensäure, salpetriger Säure resp. Ammoniak gerei-

Digitized by Google

nigt. Der Ballon selbst befand sich, um die Constanz der Temperatur zu sichern, in einem grossen Wasserbade.

Nachdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit Luft anzunehmen war, wurde der Barometerstand abgelesen und eine der kurzen Röhren mit dem Gasometer verbunden, der Inhalt des Ballons nochmals geschüttelt und das Wasser endlich nach einer kleinen Weile in sorgfältig calibrirte Flaschen eingelassen. Die Zeichnung (siehe Fig. 3) ist — glaube ich — deutlich genug, um diesen Vorgang zu veranschaulichen. Ich bemerke nur noch, dass die calibrirten Flaschen schon vorher im Wasserbade standen, um dessen Temperatur anzunehmen. Ein momentanes Ansaugen an der Röhre *a* leitet die Tätigkeit des Hebers ein, und das Wasser fliesst ruhig in die Flasche. Die ganze Construction wurde nun nach Notwendigkeit im Wasserbade gehoben, die Flasche geöffnet und die Temperatur des in ihr enthaltenen Wassers noch dortselbst bestimmt. (Zu Temperaturmessungen diente ein geprüftes, aus Jenenser Normalglas von GEISSLER's Nachfolger verfertigtes Thermometer.) Hierauf wurden mittels langstieliger Pipetten die Reagentien in die Flasche eingeführt, und zwar 0·50—0·50 Ccm. Durch Abzug von 1 Ccm. vom bekannten Gehalte der Flaschen erhält man die zum Versuche verwendete Wassermenge. Auf diese Weise wurden 2—3 Proben genommen, hernach abermals ½—1 Stunde lang Luft durch das Wasser geleitet und wieder 2—3 Flaschen in gleicher Weise beschickt.

Ursprünglich war die Höhe der Wassersäule 11 cm. (4·1 mm. Quecksilber), in der zweiten Serie aber 9 cm. (3·3 mm. Quecksilber).

Der Inhalt der Flaschen wurde durch zeitweiliges Schütteln innig gemengt.* Die Titrirung erfolgte erst nach 24 Stunden und

* In meiner ersten Abhandlung bemerkte ich, dass bei grossem Ueberschusse der Reagentien der Niederschlag sich rascher absetze. Zur Ergänzung füge ich hinzu, dass, wenn ein rasches Absetzen des Niederschlages erwünscht ist, man auch darauf achten muss, dessen flockige Beschaffenheit zu bewahren. Schüttelt man die Flaschen längere Zeit hindurch, so verliert der Niederschlag die erwähnte flockige Beschaffenheit, wird pulverig und setzt sich dann sehr langsam ab. Bei rascher Ausführung von Bestimmungen empfiehlt sich daher folgendes Verfahren: nach dem Beschicken mit dem Reagentien wird die Flasche *einige Male* heftig gewendet (wobei natürlich der Stopfen fest zu halten ist) und darauf sich selbst über-

Digitized by Google

wurden die Flaschen von der Luft derart abgeschlossen, dass sie mit den Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen getaucht, hernach sammt diesem wieder aufrecht gestellt wurden (Fig. 4). Eigene Versuche überzeugten mich von der genügenden Sicherheit dieses Verschlusses.

Nach 24 Stunden wurden auf den Boden jeder Flasche 5 Ccm. luftfreie Salzsäure fliessen gelassen. Die weitere Behandlung war hierauf die in meiner citirten Abhandlung beschriebene.

Da, wie schon oben erwiesen, die Anwendung einer zehnfachen Menge der Reagentien einen Fehler nicht nachweisen lässt, ist also an einen Fehler bei Anwendung dieser Reagensmengen nicht zu denken. Die Titrirung geschah aus einer genau calibrirten Gay-Lussac-Bürette mit circa $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung, welche auf Jod (nach Stas * Vorschrift gereinigt) eingestellt war. In der Reinigung des Jodes wich ich von Stas' Vorschrift nur darin ab, dass ich das Jod nicht über Baryumoxyd, welches in genügender Reinheit mir nicht zu Gebote stand, sublimirte, sondern über reines Calciumoxyd, erhalten durch $^1/_2$-stündiges Glühen von Calciumoxalat an der Gebläselampe. Ich glaube, dass das übrigens auch über Calciumnitrat getrocknete Jod, auf diese Weise behandelt, auch trocken und frei von Jodwasserstoff war.

Fig. 4.

Die bei verschiedenen Barometerständen ausgeführten Mes-

---

lassen. Schon nach einigen Minuten setzt sich der Niederschlag, und der obere Teil der Flasche ist fast völlig klar. Sollte aber in diesem Falle die klare Flüssigkeit nicht farblos, sondern bräunlich sein, so wendet man die Flasche nochmals ruhig zu. Nur selten wird es nötig sein, dies nochmals zu wiederholen. Wenn man die möglichste Genauigkeit erreichen will und die Zeit nicht drängt, so verfährt man, wie oben gesagt.

* Untersuchungen etc. von J. S. Stas, übersetzt von Aronstein, S. 137.

Digitized by Google

sungen wurden mit folgender Formel überrechnet, um jene Menge Sauerstoff (C) zu finden, welche das Wasser bei normalem Barometerstand gelöst enthält:

$$C = A. \frac{760-f}{B+d-f}$$

In dieser Formel bedeutet A die in 100 Ccm. Wasser gefundene Menge Sauerstoff, B den Barometerstand, f die Tension des Wasserdampfes, d die Hälfte des Druckes der Wassersäule. Die Bestimmungen sind in folgenden Tabellen angeführt:

t	Barometerstand auf 0° reducirt.	Wasser in ccm.	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm. Wasser Sauerstoff	In 1000 ccm. im Mittelwert	In 1000 ccm. Wasser bei 760 mm. Barometerstand
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·059462 ccm. Sauerstoff.						
0·10° C	746·7 mm	232·1	39·09 Cc.	10·0145 Cc.	10·0230	10·1466
		230·7	38·88 «	10·0212 «		
		229·0	38·64 «	10·0332 «		
0·15°	747·1 mm	239·8	40·37 «	10·0103 «	10·0043	10·1331
		219·2	36·85 «	9·9962 «		
		251·9	42·39 «	10·0063 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·059215 ccm. Sauerstoff.						
0·15°	757·9 mm	232·1	39·88 Cc.	10·1745 Cc.	10·1807	10·1538
		230·7	39·68 «	10·1848 «		
		229·0	39·38 «	10·1829 «		
0·20°	757·9 mm	239·8	41·21 «	10·1762 «	10·1641	10·1480
		219·2	37·58 «	10·1519 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·058710 ccm. Sauerstoff.						
5·20°	753·5 mm	232·1	34·88 Cc.	8·8229 Cc.	8·8209	8·8491
		230·7	34·63 «	8·8129 «		
		229·0	34·43 «	8·8270 «		
5·20°	753·5 mm	239·8	36·06 «	8·8285 «	8·8261	8·8637
		239·6	36·01 «	8·8236 «		

Digitized by Google

t	Barometerstand auf 0° reducirt	Wasser in ccm.	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm. Wasser Sauerstoff	In 1000 ccm. im Mittelwert	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm. Barometerstand
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·058142 ccm. Sauerstoff						
5·65°	748·1 mm	232·1	34·53 Cc.	8·6499 Cc.	8·6541	8·7435
		230·7	34·33 «	8·6520 «		
		229·0	34·11 «	8·6604 «		
5·65°	749·0 mm	239·8	35·71 «	8·6583 «	8·6553	8·7447
		219·2	32·62 «	8·6523 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·059932 ccm. Sauerstoff						
9·95°	747·6 mm	232·1	30·23 Cc.	7·8059 Cc.	7·8064	7·8937
		230·7	30·09 «	7·8169 «		
		229·0	29·79 «	7·7964 «		
9·95°	747·6 mm	239·8	31·21 «	7·8002 «	7·7949	7·8950
		219·2	28·49 «	7·7895 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·059752 ccm. Sauerstoff						
9·95°C	742·8 mm	232·1	29·99 Cc.	7·7207 Cc.	7·7364	7·8738
		230·7	29·89 «	7·7416 «		
		229·0	29·69 «	7·7469 «		
9·90°	742·5 mm	239·8	31·02 «	7·7294 «	7·7331	7·8789
		219·2	28·34 «	7·7252 «		
		251·9	32·65 «	7·7448 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·057168 ccm. Sauerstoff						
14·80°	749·1 mm	232·1	28·56 Cc.	7·0247 Cc.	7·0237	7·0824
		230·7	28·30 «	7·0128 «		
		229·0	28·11 «	7·0299 «		
14·80°	749·5 mm	239·8	29·44 «	7·0185 «	7·0142	7·0882
		219·2	26·91 «	7·0182 «		
		251·9	30·87 «	7·0059 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·054781 ccm. Sauerstoff						
14·70°	740·3 mm	232·1	29·39 Cc.	6·9367 Cc.	6·9303	7·0780
		230·7	29·19 «	6·9313 «		
		229·0	28·94 «	6·9230 «		
14·80°	739·8 mm	239·8	30·27 «	6·9150 «	6·9126	7·0725
		219·2	27·65 «	6·9101 «		

Digitized by Google

t	Barometerstand auf 0° reducirt	Wasser in ccm.	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm. Wasser Sauerstoff	In 1000 ccm. im Mittelwert	In 1000 ccm. Wasser bei 760 mm. Barometerstand
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·057356 Ccm. Sauerstoff						
19·85°	749·7 mm	230·7	25·41 Cc.	6·3174 Cc.	6·3272	6·3805
		232·1	25·61 «	6·3287 «		
		232·3	25·66 «	6·3356 «		
19·80°	750·1 mm	239·8	26·41 «	6·3168 «	6·3234	6·3801
		251·9	27·80 «	6·3299 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·057226 Ccm. Sauerstoff						
19·80°	737·8 mm	230·7	25·07 Cc.	6·2187 Cc.	6·2199	6·3752
		232·1	25·22 «	6·2182 «		
		232·3	25·26 «	6·2227 «		
20·05°	737·4 mm	239·8	25·91 «	6·1832 «	6·1779	6·3428
		219·2	23·63 «	6·1690 «		
		251·9	27·21 «	6·1814 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·058147 Ccm. Sauerstoff						
24·75°C	749·9 mm	232·1	22·80 Cc.	5·7120 Cc.	5·7167	5·7636
		230·7	22·70 «	5·7214 «		
24·85°	749·9 mm	239·8	23·53 «	5·7056 «	5·7073	5·7605
		219·2	21·51 «	5·7059 «		
		239·6	23·53 «	5·7103 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·057831 Ccm. Sauerstoff						
29·75°	747·9 mm	232·1	20·98 Cc.	5·2275 Cc.	5·2239	5·2819
		230·7	20·83 «	5·2216 «		
		229·0	20·68 «	5·2225 «		
29·80°	747·9 mm	239·8	21·71 «	5·2357 «	5·2258	5·2897
		239·6	21·61 «	5·2159 «		
1 ccm. Thiosulfatlösung = 0·057171 Ccm. Sauerstoff						
30·00°	751·0 mm	232·1	21·08 Cc.	5·1924 Cc.	5·1973	5·2325
		230·7	20·98 «	5·1992 «		
		229·0	20·83 «	5·2003 «		
29·90°	751·2 mm	239·8	21·91 «	5·2236 «	5·2217	5·2614
		219·2	19·99 «	5·2137 «		
		239·6	21·91 «	5·2279 «		

Digitized by Google

Aus diesen Daten wurden, auf Grund des HENRY-DALTON'schen Gesetzes mit Berücksichtigung des partialen Druckes des Sauerstoffs in der Luft (20·96 pCt.), sowie der Tension des Wasserdampfes die *Löslichkeit* und der *Absorptions-Coëfficient* des Sauerstoffgases berechnet.

Jene Menge eines Gases (red. auf 0° und 760 mm. Druck), welche von der Volumeinheit einer Flüssigkeit beim Barometerstande 760 mm. gelöst wird, heisst die Löslichkeit (β') des betreffenden Gases; jene Menge hingegen, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst, ohne die Tension der Flüssigkeit 760 mm. beträgt, nennen wir den Absorptions-Coëfficienten (β) des betreffenden Gases. In beiden Definitionen ist eine Flüssigkeitssäule von der Höhe = 0 zu verstehen.

Die Mittelwerte und die daraus berechneten Absorptions-Coëfficienten von in der Nähe von 0, 10, 20 und 30° ausgeführten Bestimmungen sind die folgenden:

bei 0·15° C.	10·1454	0·048702
« 9·94 «	7·8842	0·038073
« 19·88 «	6·3697	0·031098
« 29·88 «	5·2664	0·026209

Mit Benutzung letzterer berechnet sich folgende viergliedrige Interpolationsformel, welche somit die zwischen 0° und 30° liegenden Werte des Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffes angiebt:

$$\beta = 0{\cdot}04890 - 0{\cdot}0013413\,t + 0{\cdot}0000283\,t^2 - 0{\cdot}00000029534t^3.$$

Aus β erhält man β' durch folgende Gleichung:

$$\beta' = \beta \frac{760 - f}{760}.$$

Jene Menge des Sauerstoffs endlich, welche bei normalem Barometerstande 1000 Ccm. mit Luft gesättigtes Wasser enthält, erhält man durch Multiplication von 209·6 in β'. Alle diese Werte finden sich, verglichen mit BUNSENS's Angaben in folgender Tabelle zusammengestellt:

Digitized by Google

t	Absorptions-Coëfficienten nach *Bunsen*	β	β'	$\beta' . 209 \cdot 6$
0°C	0·04114	0·04890	0·04860	10·187
1	0·04007	0·04759	0·04728	9·910
2	0·03907	0·04633	0·04601	9·643
3	0·03810	0·04512	0·04479	9·387
4	0·03717	0·04397	0·04362	9·142
5	0·03628	0·04286	0·04250	8·907
6	0·03544	0·04181	0·04142	8·682
7	0·03465	0·04080	0·04040	8·467
8	0·03389	0·03983	0·03941	8·260
9	0·03317	0·03891	0·03847	8·063
10	0·03250	0·03802	0·03756	7·873
11	0·03189	0·03718	0·03670	7·692
12	0·03133	0·03637	0·03587	7·518
13	0·03082	0·03560	0·03507	7·352
14	0·03034	0·03486	0·03431	7·192
15	0·02989	0·03415	0·03358	7·038
16	0·02949	0·03347	0·03288	6·891
17	0·02914	0·03283	0·03220	6·750
18	0·02884	0·03220	0·03155	6·614
19	0·02858	0·03161	0·03093	6·482
20	0·02838	0·03103	0·03032	6·356
21		0·03048	0·02974	6·233
22		0·02994	0·02917	6·114
23		0·02943	0·02862	5·999
24		0·02893	0·02808	5·886
25		0·02844	0·02756	5·776
26		0·02797	0·02705	5·669
27		0·02750	0·02654	5·564
28		0·02705	0·02605	5·460
29		0·02660	0·02556	5·357
30		0·02616	0·02507	5·255

Die bei 5, 15, 25° ausgeführten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der Interpolationsformel nicht in Betracht genommen. Die folgenden Zahlen zeigen, dass die mit Hilfe der Interpolationsformel berechneten und die experimentell gefundenen Werte gut übereinstimmen, was die Richtigkeit der Bestimmungen beweist.

Digitized by Google

1000 Ccm. Wasser bei 760 mm. Barometerstand mit Luft gesättigt enthalten Sauerstoff:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
5·20° C.	8·856 Ccm.	8·862	+ 0·006 = 0·07%
5·65° «	8·744 «	8·761	+ 0·017 = 0·20%
14·78° «	7·080 «	7·072	— 0·008 = 0·11%
24·80° «	5·762 «	5·798	+ 0·036 = 0·63%

Aus diesen Angaben können wir auch auf die Genauigkeit der Bestimmungen schliessen. Da das Vorhandensein eines absoluten Fehlers bei diesen Messungen nicht anzunehmen ist, so dürften die mit Hilfe der Interpolationsformel berechneten Werte zwischen 0 und 20° bis auf 0·1—0·2 pCt., die zwischen 20 und 30° bis 0·5 pCt. als richtig betrachtet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. K. v. THAN, spreche ich auch diesmal für seine wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aus.

Digitized by Google

28.

METHODE ZUR BESTIMMUNG DES CHININS IM CHININTANNAT.

Von Dr. SIGMUND NEUMANN.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 18. März 1888 vom c. M. *M. Balló*

Aus: »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 170—175.

Bei der letzten Apotheken-Revision in Budapest war es auffallend, dass von den untersuchten Chinintannaten kein einziges den Anforderungen der Pharmacopœ entsprach, ja sie schienen so wertlos zu sein, dass ich über Aufforderung des Herrn Prof. BALLÓ die Frage zum Gegenstand eines Studiums machte. Die ungarische Pharmacopœ verlangt im Chininum tannic. einen Chiningehalt von 30—32 %, und schreibt zur Bestimmung desselben auch hier jene Methode vor, welche ORRILLARD* zur Untersuchung der Chinarinden empfohlen hat. Diese Methode ist kurz die folgende: das abgewogene Chinin. tannic. wird mit frisch gelöschtem Kalk bei gelinder Wärme zur Trockene eingedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, auf ein kleines Volum eingedampft und nach 6 Stunden filtrirt. Vom Filtrate wird das Chinin mit Kali gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht, gelinde gewaschen, bei 90° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

J. JOBST** hat im Jahre 1878 verschiedene Chinintannate untersucht, indem er dieselben mit gelöschtem Kalk eindampfte und mit Chloroform auszog, und fand, dass die verschiedenen

---

* Hager, Commentar, 1883. I. 592.

** Jahresbericht 1878. 876. Arch. Pharm. (2) 12. 331.

Digitized by Google

Chinintannate 7·2—11·4 % Wasser und 7·4—31·3 % Chinin enthalten.

Um mein Ziel zu erreichen, habe ich, die Vorschriften der Pharmacopœ genau einhaltend, direct zu meinen Zwecken Chinintannat bereitet. Aus den Mengen der angewandten Substanzen und des erhaltenen Productes berechnet, muss das letztere mindestens 25—30 % Chinin enthalten. Doch als ich das so erzeugte Chinintannat nach der Pharmacopœ untersuchte, fand ich darin blos 7—13 % Chinin, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

I. Bestimmung des Chinins nach Orrillard's Methode.

Versuch	Abgewogenes Chinintannat	Gewicht des Chinins Gramm	Chinin-Gehalt
1	1·000	0·102	10·2 %
2	1·000	0·071	7·1 %
3	1·007	0·131	13·1 %
4	1·000	0·117	11·7 %
5	1·000	0·102	10·2 %

Mein Präparat enthielt zwar 10·0 % Wasser, doch habe ich obige Zahlen der Einfachheit wegen auf feuchte Substanz bezogen. Die Versuche habe ich unter möglichst gleichen Umständen und mit ziemlich gleichen Mengen ausgeführt und trotzdem erhielt ich variable Resultate, was daher rühren kann, dass entweder das Chinintannat vom Kalke nicht vollständig zersetzt wird, oder zieht der Alkohol das Chinin nicht ganz aus, ja sogar das ist möglich, dass die Mutterlauge (die Lösung von Kali und Kaliumsulfat) und das Waschwasser den auf das Filter gesammelten Chininniederschlag in nicht geringem Maasse lösen.

Ich versuchte daher, das Chininum tannicum statt mit Kalk mit Kali zu zersetzen und, nachdem letzteres in Alkohol löslich ist, das Chinin mit Chloroform auszuziehen, ähnlich wie Rabourdin* bei der Analyse der Chinarinden es machte. Zu diesem Zwecke habe ich 1·000 gr. Chinintannat mit 10—15 ccm. Kalilauge vom spec. Gew. 1·24 zusammengeschüttelt. Die Gerbsäure wurde hiebei

* Muspratt-Stohmann, Chemie, 1865. I. Bd. Seite 1329.

Digitized by Google

vom Kali gebräunt und das Chinin flockig ausgeschieden. Jetzt habe ich genau abgemessene 100 ccm. Chloroform hinzugefügt und von frischem tüchtig aufgeschüttelt. Nach einer halben Stunde, als sich das Chloroform unten ansammelte, habe ich vom Letztern 50 ccm. abgemessen und in einem abgewogenen Becherglas verdunsten lassen. Das zurückgebliebene Chinin habe ich bei 100° getrocknet und erhielt beim Abwägen 0·133 gr. Das von mir bereitete Präparat enthält also 26·6 % Chinin, zum Zeichen, dass beim Bereiten desselben kein Fehler gemacht wurde. Das so erhaltene Resultat eiferte mich an, meine Untersuchungen mit Chloroform fortzusetzen, doch erschwerte dessen öftere und andauernde Anwendung seine stark betäubende Wirkung so sehr, dass ich von dieser Absicht abstehen musste. Nun musste ich sorgen, dass ich das Chloroform ersetze, was mir im Aether zu finden auch gelungen ist. Letzteres hat noch den Vorteil, dass es sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, von wo es mit der Pipette leichter abzuheben ist. Vom Aether wandte ich auch 100 ccm. an und pipettirte davon nach dem Zusammenschütteln ebenfalls 50 ccm. ab, welches ich im abgewogenen Becherglas verdunsten liess. Meine Versuche mit Aether fortsetzend, kam ich mit dem von mir erzeugten Präparate zu folgendem Resultate:

II. Bestimmung des Chinins mit meiner (Neumann's) Methode.

Versuch	Abgewogenes Chinintannat Gramm	Gewicht des Chinins Gramm	Chinin-Gehalt
6	1·214	0·155	25·5 %
7	2·000	0·258	25·8 %
8	2·033	0·259	25·4 %
9	2·000	0·270	27·0 %

Die erhaltenen Resultate stimmen unter sich ziemlich überein und entsprechen dem, bei der Bereitung des Präparates berechneten und schon erwähnten Gehalte von 25—30 % Chinin.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kann ich meine Methode als für die Praxis anwendbar bezeichnen; für wissenschaftliche Untersuchungen ist sie aber unbrauchbar, indem das gefun-

Digitized by Google

dene Chinin immer etwas mehr ist, als das berechnete, wie dieses die nachstehenden und mit bei 100° getrocknetem Chininsulfat ausgeführten Versuche beweisen:

III. Controll-Versuch mit Chininsulfat.

Versuch	Abgewogenes Chininsulfat Gramm	Gewicht des Chinins Gramm	Chinin-Gehalt
1	1·596	0·688	86·2 %
2	1·019	0·441	86·5 %
3	1·841	0·770	83·6 %
4	2·155	0·918	85·2 %

Das trockene Chininsulfat enthält theoretisch 82·94% Chinin; ich fand mit meiner Methode 85·4% Chinin, was teils daher rührt, dass der Aether leicht verdunstet, teils aber in Wasser löslich ist. Wenn nur 1—2 ccm. Aether verdunsten, macht das schon 2—4 % der Menge des abzuwägenden Chinines aus, welche Quantität bei einem grösseren Chiningehalt (wie das Chininsulfat) eher ins Auge fällt, als bei niederem Chiningehalt (z. B. Chinintannat), wo es bei den, auf die ursprüngliche Substanz bezogenen Procenten erst in den Decimalen auffällt.

Nachdem ich mich von dem practischen Werte meiner Methode so überzeugt habe, untersuchte ich einige, aus verschiedenen Apotheken stammende Chinintannate sowohl nach der Orrillard'schen als auch nach meiner Methode. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

IV. Vergleichende Versuche mit Chinintanaten des Handels.

Versuch	Bezeichnung des Präparates	Wasser-Gehalt.	Chinin-Gehalt	
			nach Orrillard	nach meiner Methode
1	I.	—	12·8 %	28·8 %
2	II.	—	—	27·5 %
3	III.	7·4 %	15·9 %	27·1 %
4	IV.	«	17·9 %	27·3 %
5	V.	12·6 %	10·2 %	27·0 %
6	VI.	—	6·4 %	14·2 %
7	VII.	—	«	13·9 %

Digitized by Google

Wir sehen also, dass diese Präparate nach Orrillard's Methode untersucht, zu verwerfen wären, wogegen dieselben nach meiner Methode dem von der ungarischen Pharmacopœ geforderten 30% Chiningehalt so nahe kommen, dass wir sie mit Ausnahme der zwei letzten, für gute erklären können. Ich erwähne noch, dass das Chininum tannic. im Durchschnitte 7—13 % Wasser enthält, welches ich nicht in Rechnung zog, und wenn wir auch dieses in Betracht nehmen, so enthalten die untersuchten Präparate reichlich die gewünschten 30 % Chinin.

Nun können wir jene Ursache suchen, welche Orrillard's Methode zur Untersuchung der Chinintannate unbrauchbar macht. Zu diesem Zwecke habe ich in einem Fall, wo ich in meinem Präparate nach Orrillard's Methode 13·1 % Chinin gefunden habe, den mit Alkohol ausgezogenen Kalk in Salzsäure gelöst, mit Kali von frischem gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, auf diese Weise fand ich im Kalk noch 6·2 % Chinin. Nun habe ich auch die zum Ausfällen benützte und abfiltrirte Kalilauge und das Waschwasser mit einem abgemessenen Volum Aether ausgeschüttelt und daraus noch 5·7 % Chinin erhalten. In beiden Fällen habe ich mich über die Identität des Chinins mittels der bekannten Chlorwasser-Ammoniak-Reaction überzeugt. Wenn wir die so erhaltenen Zahlen addiren (13·1 + 6·2 + 5·7 = 25·0 %), so erhalten wir eine, zu dem mit meiner Methode gefundenen Wert nahe Zahl zum Zeichen dessen, dass man das Chinin aus dem Kalk mit Alkohol nicht ausziehen kann und, dass die beim Fällen benützte alkalische und die entstandene Lösung von Kaliumsulfat das Chinin in nicht geringem Maasse lösen.

Damit ich auch einige Handgriffe meiner Methode angeben kann, halte ich eine etwas ausführlichere Beschreibung des Verfahrens für zweckmässig: Wir wägen am besten genau 2·000 Gramm gepulvertes Chinintannat ab und bringen dasselbe in einen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel versehenen und circa 300 ccm. fassenden Cylinder, welchen wir vorher mit 20—25 ccm. Kalilauge (vom spec. Gew. 1·240) beschickten, und schütteln das Ganze gut zusammen. Wir müssen hier darauf achten, dass das Chinintannat nicht auf der Wandung des Cylinders haftet, denn es wird von dort durch Kalilauge sehr schwer weggewaschen. Nun verdünnen wir das

Digitized by Google

Ganze auf circa 60—80 ccm., geben genau abgemessen 100 ccm. Aether hinzu, verschliessen rasch den Cylinder und schütteln gut zusammen. Nach einigen Minuten scheiden sich zwei Flüssigkeitsschichten, oben sammelt sich der farblose Aether an und unten die von der Gerbsäure braungefärbte Kalilauge. Weder im Aether, noch in der Kalilauge dürfen feste Teile herumschwimmen, was dahin deuten würde, dass entweder das Chinintannat unrein war oder aber, dass wir dasselbe mit Kali nicht vollständig zersetzt haben. Ist die Kalilauge so dunkel, dass sie undurchsichtig ist, so verdünnen wir dieselbe, oder wir legen den Glascylinder horizontal und beobachten von unten hinauf sehend, ob in den Flüssigkeiten keine festen Bestandteile herumschwimmen. Nachdem sich die zwei Flüssigkeitsschichten vollständig getrennt haben, öffnen wir den Cylinder, messen mit der Pipette rasch 50 ccm. Aether ab und giessen denselben in das abgewogene Becherglas. Den Aether lassen wir auf einem wärmeren Orte (50—60° C.) langsam verdunsten und trocknen das im Becherglas zurückgebliebene Chinin (anhydrid) bei 100°. Nach dem Erkalten wägen wir dieses ab, und wenn wir ursprünglich genau 2 Gramm Substanz angewandt haben, so erhalten wir gleich die Chininprozente. Haben wir aber nicht 2 Gr. Chinintannat, sondern eine beliebige Menge desselben genommen, so haben wir das Gewicht des im Becherglas gewogenen Chinins zu verdoppeln und können hieraus die Percente desselben berechnen.

Das zurückgebliebene Chinin kann eventuell auf andere Alkaloide untersucht werden. In jedem Falle muss dasselbe in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure vollständig löslich sein, hingegen entweder der Aether unrein war oder das Präparat enthielt ausser Alkaloiden noch andere, in Aether lösliche Substanzen (Fette, Harze etc.).

Ein Vorteil meiner Methode ist ausser ihrer Verlässlichkeit auch ihre leichte und rasche Ausführung. In anderthalb Stunden kann man den Chiningehalt eines Chinintannates mit Leichtigkeit bestimmen.

Schliesslich muss ich Herrn Prof. Balló für die Aufmerksamkeit, mit welcher er meine Arbeit begleitete, auch hier meinen Dank aussprechen.

Digitized by Google

29.

CHEMISCHE VORLESUNGSVERSUCHE.

Von JOSEF NURICSAN,

ASSISTENT AN DER UNIVERSITÄT ZU BUDAPEST.

Aus: «Pótfüzetek a Természettudományi Közlönyhöz» (Ergänzungshefte zu den Naturwissenschaftlichen Mitteilungen) Januar 1889. pp. 43—45.

Hiezu 2 Abbildungen.

I. Analyse der Salzsäure.

Bei der Analyse der Chlorwasserstoffsäure für den Vorlesungsversuch bedient man sich häufig des von HOFMANN empfohlenen Verfahrens, welches bekanntlich auf der Zersetzung des Salzsäure-Gases mit Natriumamalgam beruht. Es ist jedoch dieses Verfahren nicht ganz zweckmässig, einerseits, weil das Natriumamalgam erst nach längerer Berührung das Salzsäure-Gas vollständig zersetzt, andererseits aber, weil während des Ausführens des Versuches, das Natriumamalgam die das Salzsäure-Gas enthaltende Glasröhre dermaassen beschmutzt, dass die Volumgrösse des zurückbleibenden Wasserstoff-Gases kaum sichtbar ist. Diese Uebelstände behob Prof. v. THAN in einem Apparate, in welchem die Chlorwasserstoffsäure mittels metallischem Natrium zersetzt und der Versuch binnen 10 bis 15 Minuten durchgeführt werden kann. *

Nach diesem war meine Absicht ein Verfahren ausfindig zu machen, bei welchem einerseits der Gebrauch von Quecksilber und die damit verbundenen, bekannten Calamitäten vermieden werden, andererseits aber die Zeitdauer des Versuches beschränkt wird und somit diesen auch in den engeren Rahmen eines Vortrages einverleiben zu können.

---

* Természettudományi Közlöny. 187. Heft.

Digitized by Google

Der von mir hierzu construirte Apparat besteht aus einer ungefähr 50 cm. langen *a* und 25 mm. weiten durch Calibrirung in zwei gleiche Volums geteilte Glasröhre *b*, welche durch einen Glashahn mit 5 mm. Oeffnungsweite mit einer kleineren 6 cm. langen Glasröhre in Verbindung steht, derart, dass die Volums von beiden Röhren sich ungefähr wie 8 : 1 verhalten.

Fig. 1.

Die beiden offenen Enden der Röhre sind mit gut eingeschliffenen Glasstopfen verschliessbar. In die längere Röhre *b* des Apparates leitet man von oben trockenes Salzsäure-Gas ein, füllt undverschliesst sie luftdicht; die kleinere Röhre *a* hingegen füllt man ungefähr $^2/_3$ mit granulirtem Zink, welches zur Beschleunigung des chemischen Processes vorher in sehr verdünnter Platinchloridlösung gelegen und mit Wasser gut gewaschen war. Hierauf füllt man diese Röhre mit destillirtem Wasser, verschliesst mit einem Stopfen derart, dass keine Luftblase zurückbleibe. Man öffnet den Hahn, bringt durch leises Schütteln das Wasser in die längere Röhre und nachdem es das Salzsäure-Gas absorbirt hat, schüttelt man es wieder in das kürzere Rohr. Das platinirte Zink zersetzt sehr schnell und unter heftigem Brausen die entstandene Salzsäuregaslösung. Oeffnet man nach Beendigung der chemischen Einwirkung das kürzere Rohr unter Wasser, so dringt dieses bis zur Hälfte des längeren Rohres empor, was deutlich beweist, dass das entstandene Gas die Hälfte des ursprünglichen Volums des Salzsäure-Gases beträgt. Durch Anzünden kann man es als reines Wasserstoff-Gas erweisen.

Aus Obigem geht die Einfachheit des Apparates hervor; auch kann der Versuch binnen 6—8 Minuten bequem durchgeführt werden und ist auch präcis zu nennen, wenn man von der geringen Differenz, verursacht durch die Tension des Wasserdampfes bei der betreffenden Temperatur absieht. *

* Der in der Zeichnung wiedergegebene Apparat ist durch den Leiter der Universitäts-Glasblas-Anstalt Dr. Karl v. Kiss zu beziehen.

Digitized by Google

II. Identität des Wassers und des Wasserdampfes.

Zur Beweisführung der Identität von Wasser und Wasserdampf auf experimentellem Wege, benützt man meistens die gemeinsame Eigenschaft der beiden Körper, dass sie durch den elektrischen Strom zersetzt, beide das gleiche Product, nämlich Knallgas, liefern. Die Zersetzung des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers gelingt — bekanntlich — sehr gut. Nicht so glatt aber zerfällt der Wasserdampf, denn der elektrische Funke vereinigt — insbesondere, wenn man für die schleunige Entfernung des Knallgases durch einen raschen Wasserdampfstrom nicht sorgt — das Knallgas wieder zu Wasser, in Folge dessen auch nach längerer Zeit man sehr wenig Knallgas aufsammeln kann. Uebrigens ist dieser Versuch nicht ganz ungefährlich. Aus diesen Gründen erachte ich es als viel zweckmässiger, beim Identitätsbeweise der beiden Körper die bekannte Eigenschaft des Natriums, aus beiden Wasserstoff-Gas zu entwickeln, zu benützen.

Wasser lässt sich durch Natrium bei entsprechender Vorsicht, ganz gefahrlos zersetzen, auf Wasserdampf wirkt es aber sehr heftig ein, so dass gleich bei der Berührung Entzündung eintritt. Man muss die Reaction mässigen, darum auch statt des Natriums Natriumamalgam anwenden. Dieses enthalte — um in kurzer Zeit genügend Wasserstoff entwickeln zu können — wenigstens 2% Natrium; es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Fig. 2.

Der von mir zur Zersetzung des Wasserdampfes construirte Apparat besteht aus einem 5 cm. weiten Probirglase *a*, welches mit einem zweifach durchbohrten Stopfen versehen ist und durch welch letzteren zwei bis fast an den Boden des Probirglases reichende Glasröhren *b c* gehen.

Die eine Röhre dient zum Einleiten des Wasserdampfes, die andere zur Ableitung des entstandenen Wasserstoffes. Durch den Stopfen ist ein stärkerer Eisendraht gestossen, an dessen Ende ein aus Eisenblech verfertigtes Gefässchen von 8—10 cm. Raum-Inhalt befestigt ist *d*. Dieses Gefässchen füllt man fast voll mit Natriumamalgam und senkt die Probirröhre in ein Paraffinbad *e*.

Digitized by Google

Man lässt Wasserdampf in das Probirrohr eintreten, sobald der ganze Apparat sammt dem Natriumamalgam nach 15—20 Minuten langer Erhitzung eine Temperatur von 130—140° angenommen hat. In diesem Falle condensirt der Wasserdampf nicht und das Natrium kommt somit nur mit Wasserdampf in Berührung. Sollte aber auch aus irgend welchem Grunde die Temperatur sinken und daher Wassertropfen in das Probirrohr gelangen, so kommen dieselben mit dem Natrium nicht in Berührung, weil sowohl das den Dampf einleitende, als auch das Wasserstoff ableitende Glasrohr beinahe bis zum Boden der Probirröhre reichen, wohingegen das das Natriumamalgam enthaltende Eisengefässchen ungefähr in der Mitte derselben hängt.

Der sich entwickelnde Wasserstoff lässt sich allsogleich auffangen, da in Folge der hohen Temperatur des Glasfässes dieses nur geringe Mengen Luft enthalten kann.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herr Prof. KARL v. THAN für seine gütigen Ratschläge auch hier meinen Dank ausspreche.

Digitized by Google

30.

Bericht über das Werk des c. M. August Heller:

GESCHICHTE DER PHYSIK IM 19. JAHRHUNDERT.

Gelesen in der Sitzung der Akademie vom 24. Juni 1889 vom Verfasser

AUGUST HELLER,

C. M. DER AKADEMIE, PROFESSOR AN DER STAATSOBERREALSCHULE IM II. BEZIRKE ZU BUDAPEST.

Aus »Mathematikai és Természettudományi Értesítő« (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 292—295.

Nahezu drei Jahre sind verflossen, seit ich von Seite der III. Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften den ehrenden Auftrag erhielt, die Geschichte der Entwicklung der Physik im neunzehnten Jahrhunderte zu verfassen. Die hiezu notwendigen Vorarbeiten und Studien, sowie verschiedene andere Umstände haben es verursacht, dass die Arbeit nicht in so kurzer Zeit zustande kam, als ich dies ursprünglich vorausgesetzt hatte. Indem ich nun einen Teil des Manuscriptes überreiche, sei es mir gestattet, in Kürze über den gegenwärtigen Stand der Arbeit, sowie über die Einteilung des Werkes Bericht zu erstatten.

Die Geschichte der Physik beginnt erst in neuerer Zeit den Gegenstand eingehender Studien zu bilden und nur langsam klären sich die Ansichten darüber, welches die eigentlichen Ziele dieses Zweiges unserer Wissenschaft sind. Noch vor einigen Jahrzehnten begnügte man sich mit der trockenen Darstellung der Entdeckungen auf dem Gebiete dieser Wissenschaft und der Anführung der Namen jener Gelehrten, welche die Entdecker der physikalischen Gesetze und die Erfinder der wichtigsten Apparate waren. Von den Ansichten und Theorien, welche bezüglich der

Digitized by Google

einzelnen Erscheinungskreise aufgestellt worden und während einer bestimmten Periode die herrschenden waren, war höchstens nebenbei die Rede und zwar hauptsächlich zu dem Zwecke, um die Verkehrtheit dieser Ansichten im Vergleiche zu den gegenwärtig herrschenden darzutun. In unsern Tagen beginnt die Ueberzeugung allgemein durchzugreifen, dass die Aufgabe einer Geschichte der Physik keine andere sein kann, als die kritische Darstellung der Entwicklung der physikalischen Ideen.

Wie in den Schründen der Kalkalpen ganze Flüsse plötzlich verschwinden und nachdem sie durch weite Strecken unterirdische Bahnen von uns unbemerkt zurückgelegt haben, an weit entfernter Stelle als scheinbar neue Flüsse aus dem Felsen hervorbrechen, so treten gewisse, auf Naturerscheinungen bezügliche Vorstellungen zu bestimmten Zeiten auf und beherrschen eine Zeit lang unsere wissenschaftlichen Ansichten, um später schier spurlos zu verschwinden, bis sie oft nach geraumer Zeit, vielleicht an mehreren Stellen gleichzeitig, wieder zu Tage treten.

Wenn wir die Ideenwelt eines Zeitraumes, in dem eine bestimmte physikalische Theorie entstand, kennen, so werden wir auch die historische Berechtigung derselben einsehen und die Ueberzeugung gewinnen, dass jede physikalische Theorie, möge dieselbe unserer heutigen Auffassung auch noch so widerstreben, ein notwendiges Glied in der Kette jenes Entwicklungsprozesses bilde, dessen Ergebniss die physikalische Weltansicht unserer Zeit ist.

Aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, grenzt die Geschichte der Physik an die der Entwicklung des gesammten Ideeninhaltes des menschlichen Geistes, und bildet somit einen integrirenden Teil der im allgemeinen Sinne genommenen Geschichte der Philosophie. Sie birgt aber zugleich ein wichtiges hodegetisches Moment in sich, insofern die Kenntniss des Entwicklungsganges der grundlegenden Ideen der Physik zugleich das passendste Mittel ist, um den richtigen Weg der wissenschaftlichen Forschung zu erkennen. Eben die Geschichte unserer Wissenschaft weist uns auf jedem Blatte, wie die Unkenntniss des Entwicklungsganges derselben selbst die grössten Denker auf Irrwege geleitet hat. Aus diesem Grunde ist es meine feste Ueberzeugung, dass die Zeit nicht mehr fern sei, da man an den wissenschaftlichen Hochschulen für die regelmässige,

Digitized by Google

systematische Abhaltung eines Collegs über Geschichte der Physik — und zwar in der oben bezeichneten Richtung — sorgen wird; dass dieses den allgemeinen encyclopädischen Cursus für das Studium unserer und der ihr verwandten Wissenschaften bilden werde, wie dies ja bezüglich des philosophischen Studiums schon längst der Fall ist.

Es kann bei gegenwärtigem Anlasse nicht meine Absicht sein, mich über diesen, jedenfalls interessanten und zugleich wichtigen Gegenstand des Weiteren zu verbreiten und aus diesem Grunde kehre ich auf kurzem Wege auf den eigentlichen Gegenstand meines Berichtes zurück. Das Werk, von dessen Manuscript ich hiemit einen Teil überreiche und das den Titel führen soll: «Geschichte der Physik im 19. Jahrhunderte» ist auf zwei Bände zu je 25—30 Druckbogen berechnet. Nach reiflicher Ueberlegung kam ich zu dem Schlusse, dass die Darstellung der sich über die Zeit von 1780—1880 erstreckenden Periode ein Torso bliebe, ein auf ungenügendem Fundamente sich erhebender Bau, wenn in derselben die ältere Geschichte der physikalischen Wissenschaften mit Schweigen übergangen worden wäre. Von dieser Betrachtung geleitet, beschloss ich, die ältere Geschichte in kurzer Darstellung vorangehen zu lassen; sie bildet das erste des auf sechs Bücher geplanten ganzen Werkes.

Dieses erste Buch ist es nun, dessen Manuscript ich hiemit zu überreichen mich beehre. Das erste Buch enthält somit in kurz gefasster Darstellung die Geschichte der Physik von der Entstehung wissenschaftlicher Meinungen bis auf das Ende des 18. Jahrhunderts, genauer bis zum Jahre 1780, d. i. die Geschichte der physikalischen Ansichten, Lehrmeinungen und Principien während des Altertums, des Mittelalters und der Neuzeit.

Das zweite Buch erstreckt sich über den Zeitraum von 1780—1800, d. i. von der Begründung der Oxydationstheorie und der Entdeckung der galvanischen Electricität bis auf die Erfindung der Volta'schen Säule.

Das dritte Buch reicht von der Erfindung der Volta'schen Säule bis zur Entdeckung des Electromagnetismus durch Oersted (1800—1820).

Das vierte Buch enthält den Zeitraum von der Entdeckung

Digitized by Google

des Electromagnetismus und der Electrodynamik bis zur Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft (1820—1843).

Das fünfte Buch behandelt die Zeit bis zur Entdeckung der Spectralanalyse (1843—1860).

Endlich das sechste Buch bespricht die neueren Fortschritte der Physik in den letzten 20 Jahren bis etwa 1880, insbesondere die Verallgemeinerung und Befestigung des Gesetzes von der Energie.

Jeder der beiden Bände soll aus drei Büchern bestehen.

Es ist mir wohl bewusst, dass den Charakter eines Zeitraumes nicht so sehr das am Eingang und Ausgang desselben gestellte Ereigniss bestimmt, als vielmehr das, was innerhalb dieses Zeitraumes fällt. Die diesbezügliche Charakterisirung der von mir aufgestellten Zeitperioden überschritte jedoch weitaus den Rahmen des gegenwärtigen kurzen Berichtes.

Digitized by Google

31.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS DER BILDUNGSFEHLER DER UROGENITALORGANE.*

(Aus dem pathol.-anat. Institut der Universität zu Budapest.)

Von Dr. FRANZ TANGL, zweitem Assistenten.

Vorgelegt der Akademie in der Sitzung vom 20. Mai 1889 vom o. M. *Géza v. Mihálkovics.*

Aus «Mathematikai és Természettudományi Értesítő» (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Akademie), Band VII, pp. 218—232.

Es sind einige seltener beobachtete und interessante Missbildungen des Harnapparates, die ich im Folgenden mitteile, von denen zwei mit Missbildungen des weiblichen Geschlechtsapparates combinirt sind. Der eine dieser Fälle (Fall I) bietet auch noch dadurch ein besonderes Interesse, weil es sich um einen Bildungsfehler handelt, welcher bisher noch nicht beobachtet wurde. Wenigstens ist es mir nicht gelungen, einen ähnlichen in der Literatur zu finden.

Fall I. *Congenitale Atrophie und Dystopie der linken Niere. Mündung des linken Ureters in den an beiden Enden blind endigenden persistirenden linken Gartner'schen Kanal. Uterus bilocularis unicollis.*

Dieses Präparat fand ich in der Sammlung des Institutes unfertig ausgearbeitet. Aus dem betreffenden Sectionsprotocolle seien folgende Daten angeführt:

E. K., 65 Jahre, Taglöhnerin. Gestorben am 15. November 1887.

Leichendiagnose: Ausgebreitete hochgradige Endarteriitis

---

* Diese Arbeit erschien auch in VIRCHOW's Archiv f. Anatomie und Physiologie, 118. Band 1889.

Digitized by Google

chronica deformans im ganzen Arteriensysteme. Chronische Tuberculose der rechten Lungenspitze. Altersemphysem beider Lungen. Chronische interstitielle Entzündung den rechter Niere, mit vielen Retentionscysten. Hypoplasie und Dystopie der linken Niere.

Die Harnorgane sind folgenderweise beschrieben: «Die linke Niere bohnengross, flach, schlaff, weich, 4 cm. über dem Promontorium gelegen. Sie ist mit zwei zwirnfadendünnen Arterien versehen, deren eine an der Bifurcationsstelle der Aorta, die andere aus der linken Art. iliaca communis entspringt. Die Vena renal. sinistra mündet in den untersten Teil der Hohlvene. Der linke Ureter tritt mit zwei, je 6 cm. langen Aesten aus dem Hilus der Niere, in deren (d. h. der Aeste) Lumen eine mitteldicke Sonde leicht eingeführt werden kann. Der aus der Vereinigung beider Aeste hervorgegangene Ureter verläuft dann im Bindegewebe hinter der Harnblase. Rechte Niere graurot, etwas grösser, derb, Oberfläche mit der Kapsel stellenweise stärker verwachsen, stark granulirt, mit vielen linsen- bis wallnussgrossen Cysten versehen; Pyramiden stark injicirt. Rechter Ureter normal. In der Harnblase fehlt die linke Uretermündung.»

Ueber die Geschlechtsorgane ist nichts angegeben.

Das Spirituspräparat musste ich weiter ausarbeiten und da stellten sich nach genauer Präparation die Verhältnisse folgendermaassen dar:

Rechte Niere 11·5 cm. lang, in der Mitte 5·5 cm. breit und 3·6 cm. dick. Im Uebrigen die Zeichen einer interstitiellen Entzündung im Schrumpfungsstadium. Rechter Ureter — vom Ursprung aus dem Nierenbecken gemessen — 26 cm. lang; Nierenbecken mit Kelchen 4 cm. Verlauf und Blasenmündung des Ureters normal.

Linke Niere 2·5 cm. lang, 1·2 cm. breit, 0·5 cm. dick. Plattgedrückte länglich ovale Gestalt; Oberfläche glatt. Aus einer hilusartigen Bucht — auf einer der breiten Flächen — entspringt der Ureter mit 2 Aesten, die plattgedrückt 4 mm. breit sind und deren Lumen von der Nierensubstanz ausgehend noch eine ganz kurze Strecke obliterirt ist. Nach einem Verlauf von 3 cm. vereinigen sich diese 2 Aeste zu einem ampullenförmig erweiterten Schlauche — plattgedrückt 11 mm. breit. Diese etwa 3 cm. lange Ampulle setzt sich nach unten in einen normal weiten (5 mm.) Ureter fort, dessen

Digitized by Google

Länge 14 cm. beträgt. Der weitere Verlauf des Ureters ist folgender: beiläufig in der Höhe des Ueberganges vom Corpus in den Cervix uteri wendet sich der Ureter zwischen Harnblase und Uterus von hinten nach vorne, so dass er etwas über dem Orificium extern. uteri schon auf der vorderen Fläche der Gebärmutter verläuft. Dieser an den Uterus anliegende, an denselben mit Bindgewebe stärker angeheftete Abschnitt des Ureters — circa 6 cm. lang, ist etwas erweitert. Unterhalb dieser erweiterten Strecke verengt sich wieder der Harnleiter, um nach einem Verlaufe von 2·5 cm., mit einer kleinen beutelförmigen Erweiterung, etwa 3 cm. unterhalb des äusseren Muttermundes blind zu endigen. Dieser letzte 2·5 cm. lange Abschnitt des Harnleiters mit seinem etwas aufgetriebenen Ende ist links in den lateralen Teil der vorderen Scheidenwand eingeschlossen, so dass er ganz in die Muskelsubstanz der Vagina eingebettet ist.

Aus dieser endständigen kleinen Erweiterung des blinden Ureterendes gelangt man mit der Sonde leicht in einen Kanal, der unter spitzem Winkel aufwärts und etwas nach hinten und lateral sich fortsetzt und der — wie es gleich ausführlicher beschrieben werden soll, in seinem ganzen Verlaufe in der Wand der Vagina, bezw. des Uterus liegt. Dieser Kanal wurde unter vorsichtiger Führung der Sonde behutsam aufgeschnitten und zeigte im Ganzen folgenden Verlauf: Aus dem erweiterten blinden Ureterende ausgehend zieht er eine 3·5 cm. lange Strecke hinter dem Ureter nach aufwärts und etwas lateral nach rückwärts fast parallel mit der Medianebene des Uterus; dann biegt er unter einem sehr stumpfen Winkel fast gerade nach rückwärts, gegen die hintere Fläche des Uterus gerichtet, so dass dieser 1·2 cm. lange Abschnitt des Kanales beinahe einen rechten Winkel mit der Längsaxe des Uterus bildet; hierauf biegt er wieder nach aufwärts unter einem fast 90° Winkel um, zugleich auch sehr wenig nach vorn gerichtet, um nach einem Verlauf von 1·6 cm in. dieser Richtung, etwa 3 cm. unterhalb des oberen Randes des Fundus uteri, ein wenig zugespitzt blind zu endigen. Der ganze mithin 6 cm. lange, durchschnittlich 2 mm. weite Kanal ist in seinem Verlaufe also zweimal geknickt und lässt somit 3 Abschnitte: der erste (3·5 cm. lange) Abschnitt — von unten an gerechnet — ist anfangs in einer Strecke von etwa 2 cm. Länge, links lateral in der vorderen Wand der Vagina gelegen, in deren

Digitized by Google

Muskelsubstanz ganz eingebettet, sein oberer Teil (1·5 cm.) liegt aber schon in der Muskelwand des Uterus, im linken Seitenteile desselben. Ebenso sind auch die übrigen zwei Abschnitte in der Uteruswand gelegen, im ganzen Verlaufe circa 4 mm. unter der Aussenfläche des linken Uterusrandes. Der zweite Abschnitt ist ganz in der Wand des Cervix, der oberste Abschnitt ragt mit seinem obersten Teile schon etwas in die Wand des Corpus uteri. Unmittelbar unter der ersten Knickung erweitert sich der untere Abschnitt des Kanales — bis zu 5 mm — und bildet zugleich eine kleine Ausbuchtung nach aussen und hinten. An dieser Knickungsstelle selbst ragt aus der hinteren Wand des Kanales ein kleiner quergerichteter leistenförmiger Vorsprung klappenförmig in das Lumen herein. Sonst ist die Innenfläche des Kanales, von einigen minimalen Ausbuchtungen abgesehen, glatt.

Betrachtet man den Kanal in seinem ganzen Verlaufe, so bildet sein unterster Abschnitt einen sehr flachen, mit der Convexität lateralwärts gekehrten Bogen, mit seinem oberen Ende auch etwas nach rückwärts gewendet, während der oberste Abschnitt ein wenig nach vorn und medianwärts gedreht ist, so dass der ganze Kanal eigentlich etwas spiralig gedreht ist.

Der Uterus 6·5 cm. lang, wovon 3·5 cm. auf den Cervix fallen. Fundus verbreitet, flach (5 cm.), in der Mitte mit einer sehr seichten Vertiefung. Der Cervixkanal ist erweitert. Die Höhle des Uteruskörpers ist durch eine vom Fundus und der hinteren Wand ausgehende Scheidewand in zwei seitliche Hälften geteilt. Die Scheidewand ist im Ganzen dreieckig, mit der Basis im Fundus; nach unten sich allmählich verschmälernd und verdünnend, reicht sie mit ihrer unteren Spitze bis an den inneren Muttermund. Das ganze Septum liegt so ziemlich in der Mittellinie, so dass die zwei Kammern des Gebärmutterkörpers mit je einer gleich grossen, für eine mitteldicke Sonde leicht durchgängigen Oeffnung in den gemeinsamen Cervixkanal einmünden. In der rechten Kammer ist an der hinteren Wand ein erbsengrosser, breit aufsitzender Schleimhautpolyp.

Vagina und äussere Genitalien normal.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass wir es hier mit einem angebornen Bildungsfehler der linken Niere und des entsprechenden Ureters zu tun haben. — Vor Allem ist der linke Ureter bedeutend

Digitized by Google

kürzer, geht viel tiefer nach unten, als der rechte, der an normaler Stelle mündet. Ausserdem ist auch der linke Ureter weiter nach vorne verschoben, so dass sein unterster Abschnitt auf die vordere Wand der Scheide gelangt ist, woselbst er dann blind endigt. Embryonaler Verschluss des unteren Endes eines Ureters gehört an und für sich nicht zu den sehr seltenen Bilduugsfehlern. Was jedoch diesen ganz besonders interessant macht — und ihn von allen bisher beobachteten unterscheidet — ist der Umstand, dass mit dem unteren Ende des linken Ureters noch ein Kanal zusammentrifft, der also an derselben Stelle der Vaginalwand ebenfalls blind endet. (Richtiger ausgedrückt: in dessen untersten blind endenden Abschnitt der Ureter mündet.) Es ist das ein Kanal, den man bei ganz normal entwickelten Geschlechtsorganen — es wird gleich bewiesen, dass er zu diesen gehört — wenigstens makroskopisch nie findet. Die Lage und der Verlauf dieses Kanales rief in mir sofort den Gedanken wach, dass er *der persistirte linke Gartner'sche Gang ist, in dessen untersten Abschnitt noch der linke Ureter einmündet.* Die nähere Untersuchung, im Vergleiche mit den Ergebnissen der embryologischen Forschung, bestätigten vollkommen meine Voraussetzung.

Es steht fern von mir, hier vielleicht alles das aus der Literatur anführen zu wollen, was über die Gartner'schen bezw. Wolff'schen Gänge geschrieben wurde. Erstens ist die diesbezügliche Literatur schon von Anderen in ihrem ganzen Umfange mitgeteilt worden[1]) und zweitens haben für uns in erster Reihe nur jene Untersuchungen Bedeutung, die beim Menschen angestellt wurden. Ich will hier also nur die Resultate aus Dohrn's[2]) und Rieder's[3]) Arbeit aufzählen. Die übrigen embryologischen Arbeiten will ich hier unerwähnt lassen und verweise diesbezüglich besonders auf Rieder's Arbeit.

Dohrn fand, dass beim menschlichen Embryo die Gartner'schen Gänge nur ausnahmsweise persistiren und da auch nicht in ihrer ganzen Länge; er besitzt niederes cylindrisches Epithel. »Gleich dem Vas deferens zeigt auch der Gartner'sche Gang eine ausgeprägte Neigung zur Schlängelung« besonders im Ligament,

[1]) Dohrn, Rieder.
[2]) Dohrn, Arch. f. Gynäk. Bd. XXI. S. 328.
[3]) Rieder, Archiv F. path. Anat. u. Phys. Bd. 96.

Digitized by Google

latum und in der Uterinsubstanz; im Vaginalgewölbe verläuft er gestreckt. «Der Gartner'sche Gang erreicht den Uterus in der Gegend des späteren inneren Orificiums, dort bettet er sich ein in den äusseren Rand der concentrischen Muskelschichten des Uterus, liegt oben mehr nach aussen, unten mehr nach vorn und innen.» Im Vaginalgewölbe verschwinden seine Spuren gegen die Urethralmündung.

Rieder's Untersuchungen — die neuesten auf diesem Gebiete — erstreckten sich nicht nur auf Embryonen, sondern auch auf Erwachsene.

Nach ihm finden sich: «1) Residuen der Gartner'schen Gänge beim menschlichen Weibe ungefähr in jedem dritten Falle und bleiben bis in's hohe Alter bestehen entweder als ein mit Muscularis umschlossener Epithelschlauch oder als ein Muskelbündel ohne Epithel. Beide Formen sind der Uterus- und Scheiden-Muscularis vorn seitlich eingelagert und finden sich häufiger rechts, als links. 2) Der Epithelschlauch ist ausgekleidet mit doppelten, ineinander greifenden, ausnahmsweise mit nur einschichtigen mittelhohen (durchschnittlich 16 μ) Cylinderzellen. 3) Das Epithel wird von einer Bindegewebslage und diese von einer Muskelschicht umgeben. Letztere besteht aus glatten Muskelfasern, einer inneren und äusseren longitudinalen und einer mittleren ringförmigen Schicht. 4) In seinem oberen cylindrischen Anteil entspricht der Gang dem Vas deferens; im Bereiche des Cervix, wo die Ausbuchtungen sich finden, der Ampulle und dem Samenbläschen; in seinem Verlaufe durch die Vaginalwand, wo sein Querschnitt spaltförmig erscheint, entspricht er dem Duct. ejaculatorius des Mannes. 5) Im unteren Teile der Vagina ist mir der Gang nie zur Anschauung gekommen, ebenso wenig seine Ausmündung.»

Aehnlich lauten auch die Angaben der anderen Forscher. Nur Kocks* fand am Rande der weiblichen Harnröhre zwei feine Kanäle «mit zwei ganz dicht am hinteren Rande des Orificium urethræ in der Schleimhaut versteckten Oeffnungen». Besonders die Untersuchungen Rieder's haben es aber wahrscheinlich gemacht, dass Kocks' Kanäle, wie es auch schon Dohrn vermutete, nur Ausstülpungen der buchtigen Urethralschleimhaut sind.

* Kocks, Arch. f. Gynäk. Bd. 20. S. 487.

Digitized by Google

Die Lage des fraglichen Kanales unseres Falles entspricht vollkommen der Beschreibung DOHRN's und RIEDER's. Er verläuft in seiner ganzen Länge in der Scheiden- und Uterusmusculatur: mit seinem unteren Abschnitt seitlich im vorderen Scheidengewölbe, ziemlich oberflächlich, geht dann nach oben unmittelbar in den linken Rand des Cervix uteri über, von allen Seiten von Muskelsubstanz umgeben und reicht mit dem oberen Ende nur etwas über das Niveau des inneren Muttermundes. Der vaginale Abschnitt des Kanales reicht bis zu jener Grenze herab, bis wohin beim Menschen Reste von Gartner'schen Gängen bisher überhaupt gefunden wurden, d. h. im oberen Teile der Vaginalwand in ziemlicher Entfernung von der Mündung der Urethra. — Der ganze Kanal entspricht somit jenem Abschnitte des linken Wolff'schen Ganges, der schon in der Wand des Utero-Vaginalschlauchs verläuft, während jener Teil desselben, der im Ligamentum latum gegen das Ovarium gezogen ist, auch in diesem Falle spurlos verschwunden ist. Der persistirte Abschnitt ist aber in seiner ganzen Länge ohne Unterbrechungen erhalten geblieben und hat am Wachstum der ihn einschliessenden Organe Teil genommen. Dadurch haben auch seine Dimensionen beträchtlich zugenommen: er hat eine Länge von 6 cm., eine Breite von 2 mm., ja stellenweise sogar von 5 mm. — (Die gewöhnlichen Residuen sind überhaupt nur mikroskopisch nachweisbar.)

Trotz der wesentlichen Zunahme seiner Dimensionen hat der Kanal doch im Allgemeinen die Gestalt beibehalten, die seine Ueberreste gewöhnlich haben. Der Querschnitt seines Lumen ist nicht ganz cylindrisch, der längere Durchmesser ist beiläufig in der Sagittalebene gelegen. (Am Spirituspräparat konnte das nicht mehr sicher festgestellt werden.) Die Neigung, Schlängelungen und die verschiedenartigsten Ausbuchtungen zu bilden, ist auch zu bemerken. Wie aus der Beschreibung ersichtlich, ist der Kanal nicht nur 2mal geknickt — in seinem Cervixteile —, sondern auch in den einzelnen Abschnitten bogenförmig gekrümmt und ausserdem in der Längsrichtung etwas spiralig gedreht. Die schon makroskopisch wahrnehmbaren Ausbuchtungen der Wand waren besonders am obersten Teile des unteren Abschnittes sehr ausgesprochen, wo das Lumen noch durch hervorspringende Leisten der Wand unregelmässig wurde.

Digitized by Google

Zur mikroskopischen Untersuchung der Kanalwand schnitt ich Stückchen heraus und machte senkrechte Längsschnitte. Die Innenfläche des Kanales ist mit ziemlich hohem, meistens zweischichtigem *Cylinderepithel* bedeckt, *das mit wohl entwickelten Flimmerhaaren versehen ist.* Stellenweise scheint das Epithel nur einschichtig zu sein. An jenen Stellen, wo es zweischichtig, sind die Zellen ganz in der Weise angeordnet, wie es RIEDER bei den von ihm gefundenen Gangresiduen beschreibt. In der inneren Schicht sind die kegelförmigen Zellen mit der Basis gegen das Lumen gekehrt; da sitzen auch die Cilien auf. In der zweiten Reihe sind die Zellen niedriger. mit der breiteren Basis nach aussen. Das Epithel ist auf der Oberfläche mit Detritus und braunem oder bräunlichgelbem, grobkörnigem Niederschlag bedeckt, welchen man auch noch in den gleich zu erwähnenden Ausbuchtungen findet. Wahrscheinlich stammen diese Massen aus der Flüssigkeit, die in dem Gange vorhanden war. — Von der inneren Oberfläche gehen zahlreiche, handschuhfingerförmige, sich manchmal verzweigende, drüsenartige Ausstülpungen nach aussen, deren Quer- und Schiefschnitte man in der Schleimhaut des Kanales ziemlich zahlreich vorfindet. Das Epithel dieser Ausbuchtungen ist auf dieselbe Weise beschaffen, wie dasjenige auf der Oberfläche. nur konnte ich hier keine Flimmerhaare mehr sehen. — Unter dem Epithel folgt eine dünne Schicht ziemlich zellreichen Bindegewebes mit zahlreichen Blutgefässen.

Mucosa des Kanales. Diese Mucosa ist von einer Muscularis umgeben die aus zwei wohl entwickelten longitudinalen Schichten besteht, zwischen welchen eine dünne, circuläre Schicht liegt. Die äussere Längsschicht ist dann durch Bindegewebe von der Uterusmusculatur getrennt. Meine Befunde stimmen vollkommen mit der Beschreibung. RIEDER's überein. Nur hat RIEDER keine Flimmerhaare nachweisen können. Nur PREUSCHEN* erwähnt, dass er in den Residuen von Gartner'schen Gängen beim Fuchse Flimmerepithel gefunden hat.

Nach allen diesen Erwägungen ist es, glaube ich, erwiesen, dass der Kanal, in dessen unteres, blindes Ende der linke Ureter mündet, der linke Gartner'sche Gang ist, dessen normale Rückbildung in diesem Falle nicht vor sich gehen konnte. Suchen wir

* PREUSCHEN, Archiv f. path. Anat. u. Phys. Bd. 70.

Digitized by Google

nach der Ursache dieser gehemmten Rückbildung, so glaube ich, dieselbe in der anomalen Mündung des Ureters in diesen Kanal zu finden.

Bekanntlich entwickelt sich der Ureter aus dem untersten Teile des Wolff'schen Ganges in Form einer kopfwärts wachsenden Ausstülpung seiner hinteren Wand. Es ist dies der Kupffer'sche Nierengang, der sich später vom Wolff'schen Gange abschnürt, um mit einer selbständigen Oeffnung an der hinteren Wand des Sinus urogenitalis zu münden. In unserem Falle ist aus irgend einer jetzt nicht mehr näher bestimmbaren Ursache diese Abschnürung des linken Ureters nicht erfolgt, so dass des Nierenganges ursprüngliche Mündung in den Wolff'schen Gang — der auch als Gartner'sche persistirte — bestehen blieb. Die erwähnte Ursache kann nur eine locale, auf die Nähe der Ureteranlage beschränkte gewesen sein. Vielleicht weist der Umstand, dass in diesem Falle auch im Uterus selbst ein Bildungsfehler vorhanden war — Uterus bilocularis unicollis —, darauf hin, dass jene Prozesse, die die Ursache beider Bildungsanomalien abgaben, möglicher Weise im Funiculus genitalis oder in dessen nächster Umgebung abliefen. — Da sich nun der linke Ureter nicht abschnürte und die Oeffnung des Wolff'schen Ganges in normaler Weise sich verschloss, mussten beide Kanäle notwendigerweise nach unten blind enden. Trotzdem am oberen Ende dieses Ureters eine hypoplastische Niere sass, hat deren schwach entwickelte Drüsensubstanz doch ein gewisses Quantum Secret ausgeschieden — wie man das auch tatsächlich bei solchen hypoplastischen Nieren findet* —, welches Secret dann durch das untere Ende des Ureters in den communicirenden Gartner'schen Gang gelangt ist und denselben auch angefüllt hat. Aus der Niere konnte so lange Secret in den Ureter gelangen, bis dessen oberes Ende — bezw. die zwei Aeste desselben — nicht obliterirt waren (siehe Beschreibung). Wann diese Obliteration im Laufe des 65jährigen Lebens geschah, kann man freilich nicht mehr angeben. Vielleicht weist die kleine Erweiterung des unteren Endes des Gartner'schen Kanales darauf hin, dass der Secretionsdruck ziemlich lange bestanden hat und genügend war, eine Zeit lang gegen den Druck

* Siehe Fall II.

Digitized by Google

die Vaginamusculatur zu wirken. Die in den Gartner'schen Gang stetig zurückgestaute Flüssigkeit gab auch wahrscheinlich das Moment ab, welches die physiologische Obliteration desselben verhindert hat und so die Möglichkeit dazu herstellte, dass der so persistirte Gang am Wachstum des Utero-Vaginalschlauches Teil nehmen konnte. Es blieb auch nur jener Teil des Wolff'schen Ganges erhalten, der mit den Müller'schen Gängen im Genitalstrang vereinigt verläuft. —

Dieser Fall bildet also das beim Weibe bisher noch nicht beobachtete Analogon zu jener Missbildung des Ureters beim männlichen Geschlecht, wo der Ureter in das Vas deferens, in die Samenblase oder in den Ductus ejaculatorius mündet, wie solche Missbildung auch schon von manchen Beobachtern beschrieben wurde (Hoffmann[1], Rott[2], Boström[2], Weigert[3]). Sehr genau genommen entspräche beim männlichen Geschlecht unserem Falle die Mündung des Ureters in den Ductus ejaculatorius[4], da aus dem untersten Teile des Wolff'schen Ganges dieser wird[5].

Ich habe schon erwähnt, dass ich in der mir bekannten Literatur keinen ähnlichen Fall gefunden habe; Schrader[1] erwähnt zwar eine Missbildung, wo der Harnleiter in die Vagina mündete, und Förster[6], wo der verschlossene Harnleiter an die linke Seite des Uterus sich ansetzte. Doch in keinem war eine Spur von einem Gartner'schen Kanale.

(Ueber Uterus und Niere gemeinsam mit dem Falle II.)

---

[1] Hoffmann, Arch. f. Heilkunde. 1872.

[2] Boström, Beiträge zur path. Anat. der Niere. I. Freiburg 1884.

[3] Weigert, Archiv f. path. Anat. u. Phys. Bd. 104.

[4] Eppinger, Klebs Beiträge zur path. Anat. II. Hft. S. 126.

[5] Die Erklärung aller dieser Missbildungen bietet seit der wichtigen Kupffer'schen Entdeckung der Ureterentwickelung im Jahre 1866 keine Schwierigkeiten. Thatsächlich berufen sich auch alle Beobachter auf die Kupffer'sche Entdeckung. Nur der Vollständigkeit halber will ich ewähnen, dass, wie ich aus der mündlichen Mitteilung meines hochverehrten Chefs. Herrn Prof. Scheuthauer erfahre, er schon im Jahre 1867 ähnliche Missbildungen des Ureters auf Grund der Kupffer'schen Entdeckung erklärt und in seinen Cursen damals in Wien schon auch vorgetragen hat und mithin gewiss unter den allerersten war, die die wichtige Entdeckung auch auf dem Gebiete der pathologischen Anatomie sofort richtig angewendet haben.

[6] Förster. Missbildungen u. s. w.

Digitized by Google

Fall II. *Congenitale Atrophie und Dystopie der linken Niere. Blasenförmige Vorstülpung des linken blinden Ureterendes in die Harnblase. Uterus bilocularis unicollis.*

Th. K., 67 Jahre, gestorben am 21. Februar 1889. Klinische Diagnose: Aortenklappeninsufficienz. Morbus Brightii.

Leichendiagnose: Hochgradige Stenose des Aortenostium und Insufficienz der Aortenklappen. Excentrische Herzhypertrophie besonders des linken Ventrikels. Ausgebreitete Atheromatose des Arteriensystemes. Chronische interstitielle und parenchymatöse Nephritis der rechten Niere. Congenitale Atrophie der linken Niere; beutelförmige Vorstülpung des linken blinden Uereterendes in die Harnblase. Uterus bilocularis unicollis.

Die Urogenitalorgane boten bei der Section folgende Verhältnisse:

Rechte Niere 13 cm. lang, 6 cm. breit, 3·5 cm. dick; Kapsel schwer abziehbar; Oberfläche gelappt und grob granulirt; Corticalsubstanz gelblich-grauroth, derb, geschrumpft, mit vielen schwefelgelben Punkten und Streifen durchsetzt; Pyramiden blutreich. *Rechter Ureter* 28 cm. lang, mündet an normaler Stelle in die Blase.

Linke Niere 3·5 cm. lang, 1·5 cm. breit, 0·5 cm. dick, liegt um Vieles unterhalb ihrer normalen Stelle, am Psoas; ist länglich-oval, in der frontalen Ebene plattgedrückt, Oberfläche ganz glatt. Von der Aorta gehen zwei dünne, enge, circa 1·5 mm. breite Arterien zu ihr. Ihre Substanz ist ziemlich consistent, auf der Schnittfläche gelblich-grau, mit vielen weissen runden, etwa stecknadelkopfgrossen derben Knoten versehen. Von der hinteren Fläche geht aus einer längsgerichteten Vertiefung der *Ureter* mit 3 etwa 4 mm. breiten, 3 cm. langen, von einander vollkommen getrennten Aesten aus — Nierenkelche — welche in eine gemeinschaftliche ampullenförmige Erweiterung — Nierenbecken — (14 mm. breit) übergehen, dessen unteres Ende sich in den in seinem weiteren Verlaufe 6 mm. breiten Ureter fortsetzt. Die ganze Länge des Ureters — die ampullenförmige Erweiterung mitgerechnet — beträgt 16 cm.

Der unterste hinter der Harnblase gelegene Abschnitt des Ureters erweitert sich allmählich, durchdringt die hintere Wand der Blase — jedoch nicht so schief wie der rechte Ureter — und geht direct in einen runden, in die Höhle der Harnblase vorspringenden,

Digitized by Google

unter der Schleimhaut derselben gelegenen Beutel über. Hebt man die linke Niere in die Höhe, so füllt sich der erwähnte Beutel und wölbt sich als etwa wallnussgrosse kuglige Blase vor. Die Wand des so gefüllten Beutels ist dünn und durchscheinend; die kuglige Oberfläche ist nicht ganz regelmässig, sondern ist in drei kleinere, stärker gewölbte Kugellappen geteilt dadurch, dass die Wand des Beutels einige 1—2 mm. breite Muskelfaserzüge durchziehen, zwischen denen sich die Beutelwandung stärker hervorwölbt. Beide Oberflächen des Beutels sind mit Schleimhaut bedeckt. Bei der Vergleichung der Lage des Beutels mit der Mündungsstelle des rechten Ureters, findet man ersteren weiter nach unten, zur Urethra näher gelegen. Beim Aufschneiden des linken Ureters fliesst aus demselben eine gelblich-braune, etwas trübe, dünne Flüssigkeit. Harnblase mässig contrahirt.

Linke Nebenniere an normaler Stelle und von normaler Grösse.

Aeussere Genitalien und Vagina normal.

Gebärmutter 6·5 cm. lang, am Fundus 5·5 cm. breit. Fundus flach, in der Mitte eine sehr seichte Einsenkung. Hintere Fläche des Uteruskörpers stärker convex und trägt in der Mitte in seiner ganzen Länge eine etwas hervorspringende Leiste. Des Canalis cervicalis (3·5 cm. lang) Längsaxe ist in der Frontalebene ein wenig gekrümmt, mit der Convexität nach links. Mit der Sonde gelangt man nur in die rechte Hälfte des Uterus. Beim Aufschneiden des Uteruskörpers zeigt sich die Höhle desselben durch ein Septum in zwei Fächer geteilt. Das Septum geht vom Fundus und der hinteren Wand aus, ist von dreieckiger Gestalt, mit der Basis im Fundus, nach unten sich allmählich verschmälernd und verdünnend, verliert sich die untere Spitze desselben in der Nähe des Orificium internum, während sie gleichzeitig von der Medianlinie etwas nach links abweicht. Dadurch ist die rechte Uteruskammer auch etwas weiter und die Mündung des linken in den gemeinsamen einfachen Cervixkanal sehr eng, so dass durch dieselbe nur die allerfeinste Sonde eingeführt werden konnte.

Ovarien geschrumpft, derb, an der Oberfläche stark höckerig, auf der Schnittfläche grau-rot, mit vielen Corporibus albidis versehen.

Es sind in der Literatur im Ganzen nur wenige Fälle von

Digitized by Google

blasenförmiger Vorstülpung des congenital blinden Ureterendes in die Harnblase bekannt. Boström* war es, der diese Fälle einer eingehenden Erörterung unterzog und besonders ihre praktische Bedeutung in das richtige Licht stellte. Auch finden sich bei ihm alle bis dahin veröffentlichten ähnlichen Fälle aufgezählt. Unser Fall gehört nicht zu jenen, welche so wie die Boström's, weil sie im Leben gewisse Functionsstörungen hervorriefen, eine praktische Bedeutung hatten. Die vorgestülpte Blase hatte in unserem Falle im Leben absolut keine Functionsstörungen verursacht — trotzdem sie auch noch unterhalb der normalen Mündungsstelle des Ureters gelegen war. Bezüglich der Entstehung der vorgestülpten Blase verweise ich auf die lichtvolle Erklärung Boström's, der ich ganz beipflichten muss. Nur muss man hier annehmen, dass das blinde Ende des Ureters ursprünglich nicht bis unter die Mucosa der Harnblase gereicht haben mag, sondern von derselben noch durch einige Muskelbündel getrennt war. Wenigstens weisen die plattgewordenen Muskelzüge in der Wand der vorgestülpten Blase darauf hin. Auch werden diese Muskelzüge wahrscheinlich eine Zeit lang dem Binnendrucke der sich allmählich vorstülpenden Blase entgegengewirkt haben, natürlich waren sie aber zu schwach, um die Vorstülpung ganz zu verhüten. Jedenfalls waren es auch nicht diese Muskelzüge, welche das Nochgrösserwerden der Blase verhindert haben. Wie gross eine solche vorgestülpte Blase wird, hängt in erster Reihe vom Binnendruck, bezw. vom Secretionsdruck der in derselben enthaltenen Flüssigkeit ab. Natürlich müssen ausserdem noch andere günstige Momente da sein, denn sonst könnte eine Vorstülpung überhaupt nicht zu Stande kommen. Das hypoplastische, fast vollständig verödete Nierenparenchym lieferte eine Zeit lang eine gewisse Quantität Secret und schon das Zustandekommen der blasenförmigen Vorstülpung beweist, dass das im Ureter erhaltene Secret unter einem ziemlich hohen Druck gestanden haben mag. (Dieser Umstand beweist auch zugleich, dass solche hypoplastische Nieren mit fast ganz atrophischer Drüsensubstanz noch Secret liefern.) Später wird diese Niere auch ihre schwache Function ganz eingestellt haben — die mikroskopische Untersuchung zeigte eine hochgradige

* Boström, Beiträge zur path. Anat. der Nieren. I. Freiburg 1884.

Digitized by Google

colloide Degeneration in Tubuliresten — und das wird wohl der hauptsächlichste Grund gewesen sein, warum die vorgestülpte Blase nicht noch grösser wurde. Es gehört also dieser Fall zu jenen, welche Boström zu den geheilten rechnet.

Die Uretermissbildung war in diesem Falle, ebenso wie im Falle I, von der Hypoplasie und Dystopie der entsprechenden, also in beiden Fällen der linken Niere begleitet. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es in beiden Fällen ein congenitaler Bildungsfehler ist, dass die Niere auch nie grösser war. Bezüglich der histologischen Structur stimmen beide atrophische Nieren ziemlich überein. In derben, stellenweise zellreichen und reichlich mit Blutgefässen versehenem Bindegewebe, fanden sich Kanälchen vor, deren zumeist kreisrundes Lumen mit abgelöstem degenerirtem Epithel, meistens aber mit Colloidmassen erfüllt, und deren Innenfläche mit cubischem Cylinderepithel bedeckt ist. Zwischen den Kanälchen sind an manchen Stellen sehr viel Kalkconcretionen abgelagert — besonders bei Fall I. Die Kanälchen sind die Ueberreste der mangelhaft entwickelten und degenerirten Harnkanälchen. Im Bindegewebe zerstreut waren noch grosse runde, bezw. kuglige Gebilde, die selbst auch aus Bindegewebe bestanden, fast homogen aussahen; nur an einigen sah man undeutlich eine gewundene Linienzeichnung. Es sind das die obliterirten Glomeruli. An den grösseren mikroskopischen Arterien war eine ziemlich ausgesprochene productive Endarteriitis. In keinem dieser beiden Fälle zeigte die andere Niere eine bedeutende compensatorische Hypertrophie. Die Ursache davon ist die vorgeschrittene interstitielle Nephritis, welche schon in das Schrumpfungsstadium getreten warund so das Volumen der jedenfalls grösseren Nieren schon verkleinert hat.

Auch im Uterus war bei Fall I und II derselbe Bildungsfehler: Uterus bilocularis unicollis. Beide Uteri boten an und für sich dasselbe Verhalten, wie es schon Kussmaul* und Rokitansky** beschrieben haben — Neues kann ich nicht hinzufügen. Ich will nur bezüglich der Combination, in welcher dieser Bildungsfehler des Uterus in unseren beiden Fällen auftrat, einige Bemerkungen machen. Schon

* Kussmaul, Von dem Mangel, der Verkümmerung u. s. w. der Gebärmutter u. s. w. Würzburg 1859.

** Rokitansky, Lehrbuch d. path. Anat. 3. Aufl. II. Bd.

Digitized by Google

ROKITANSKY hat darauf aufmerksam gemacht, dass man zuweilen bei Uterus unicornis, U. bicornis und U. bilocularis, Mangel einer Niere findet. In unseren Fällen war wohl nicht Mangel einer Niere, aber eine Missbildung der linken Niere vorhanden. Bedenkt man den engen Zusammenhang zwischen der Entwickelung der Harn- und Geschlechtsorgane, so sind solche Combinationen von Bildungsfehlern leicht begreiflich. Was speciell den Umstand betrifft, dass die erwähnten Hemmungsbildungen des Uterus von Mangel, bezw. Missbildungen einer Niere öfter begleitet sind, glaube ich, dass das vermittelnde Moment zwischen beiden Missbildungen immer ein gleichzeitig bestehender Bildungsfehler des entsprechenden Ureters ist. Ueberhaupt sind ja fast alle Missbildungen und congenitalen Affectionen der Niere von einem mehr oder minder ausgeprägten Bildungsfehler des Ureters begleitet, was aus dem innigen Verhältniss, welches zwischen der Entwickelung der Niere und des Ureters besteht, selbstverständlich ist. Ebenso ist die Coincidenz der erwähnten Hemmungsbildungen des Uterus und der Uretermissbildungen leicht verständlich.

Die vollkommene Abschnürung des Ureters vom Urnierengange und die Bildung seiner selbständigen Oeffnung am Sinus urogenitalis geschieht beiläufig in derselben Zeit, als zwischen dem im Funiculus genitalis gelegenen Abschnitt der Müller'schen Gänge die Scheidewand zu schwinden und der Fundus sich zu bilden anfängt. Wenn nun zu jener Zeit aus irgend einer Ursache gewisse anomale Vorgänge in der Umgebung jener Gebilde abliefen, können sie sehr leicht sowohl die normale Involution des Uterusseptum, als die normale Entwickelung des untersten Ureterabschnittes stören. (Speciell auf unsere 2 Fälle mag diese Auffassung wohl anwendbar sein.) Dies kann um so leichter geschehen, da der abschnürende und an die vordere Seite des Urnierenganges gelangende Ureter mit seinem unteren Stücke in unmittelbarer Nähe der Müller'schen Gänge sich befindet.

Fall III. *Beiderseits gespaltene Ureteren. Gemeinsame Blasenmündung der rechten Ureteren. Tiefere Mündung des linken unteren Ureters in die Harnblase. Dilatation und Mündung des linken oberen Ureters in die Pars prostatica urethrae. Hydronephrose der oberen Hälfte der linken Niere.*

Digitized by Google

Dieses Präparat fand sich ebenfalls in der Sammlung des Instituts und musste noch präparirt werden. Sectionsprotocoll:

Johann Hulek, 28 Jahre. Klin. Diagn.: Delirium tremens. Section am 24. April 1884.

Leichendiagnose: Pachymeningitis hæmorrhagica acuta. Hyperæmia cerebri. Sclerosis cranii. Nephritis parenchymatosa et interstitialis chronica. Ureter duplex bilateralis. Hydronephrosis majoris gradus partis superioris renis sinistri cum dilatatione ureteris superioris sinistri per prostatam in urethram inosculantis.

Die Beschreibung der Harnorgane ist sehr dürftig und mangelhaft; es ist nur die Hydronephrose oberflächlich beschrieben, über die Ureteren ist ausser der Erweiterung des rechten oberen nichts gesagt. Es wäre überflüssig das zu citiren.

Am Spirituspräparat fanden sich folgende Verhältnisse:

Rechte Niere 12·5 cm. lang, 6 cm. breit, 3·5 cm dick. Oberfläche etwas grob granulirt. Im Hilus sind 2 Nierenbecken, von welchen das obere grösser und weiter und auch reichlicher mit Fett versehen ist. Aus den von einander vollkommen getrennten Becken geht je ein Ureter aus, von denen der obere 21 cm. der untere 17 cm. lang ist, die sich unten zu einem gemeinsamen 8·5 cm. langen Schlauche vereinen, der nicht breiter ist als die getrennten Ureteren (5—7 mm plattgedrückt) und der an der normalen Stelle der rechten Ureteröffnung in die Harnblase mündet.

Linke Niere 17 cm. lang, 7 cm. breit, 3·5 cm. dick. Hilus stark gegen die hintere Oberfläche verschoben. Der obere Teil der Niere ist zu einer faustgrossen (Durchmesser 9 cm.) Cyste umgewandelt, deren einige Millimeter dicke Wand peripherwärts — (d. i. vis-à-vis der Abgangstelle des Ureter) — dicker und teilweise noch aus atrophischer Nierensubstanz bestehend ist, die sich allmählich in die Wand des Nierenbeckens verliert, welches den unteren Teil der Cyste bildet. Die Innenfläche des Sackes zeigt noch kleine Reste der atrophirten Pyramiden in Form breiter, etwas hervorspringender Leisten. Der untere, dem erweiterten Becken entsprechende Teil des Sackes ist an der Innenfläche glatt. Die untere Hälfte der Niere zeigt keine Spur von Hydronephrose, hat ein eigenes Becken, etwa so gross wie ein normales, welches von dem erweiterten des oberen hydronephrotischen Nierenteiles ganz getrennt ist. Dieses untere

Digitized by Google

Nierenbecken liegt fast ganz frei im Hilus, von Nierensubstanz gar nicht verdeckt. Beide Nierenbecken besitzen je einen Ureter. *Der aus dem oberen Becken entspringende Ureter* ist beiläufig zur Fingerdicke erweitert, erweitert sich in seinem mittleren Teile noch mehr, bis zu 2·5 cm. (plattgedrückt), wird dann weiter nach unten wieder etwas enger. Statt an der normalen Stelle an den Blasengrund zu treten, verläuft er nach unten zum oberen Rande der linken Prostatahälfte; bis zu diesem Punkte hat er eine Länge von 31 cm., und war in diesem Verlaufe — am Spirituspräparate konnte man es nicht mehr sicher feststellen — wahrscheinlich auch geschlängelt. Vom oberen Rande der Prostata geht er dann zwischen Harnblase und Drüse weiter nach unten und etwas nach vorn, so dass der hintere grössere Teil seiner Peripherie von Prostatasubstanz umgeben ist, während seine vordere Fläche mit der Wand der Harnblase bezw. der Urethra in Berührung steht. Dieser in die Prostata eingebettete, bis zu seiner Urethralmündung 2·5 cm. lange Ureterteil, biegt mit seinem unteren Theile etwas nach vorn, spitzt sich conisch zu und mündet mit einer kleinen ovalen – Durchmesser etwa 1 mm. — Oeffnung in die Urethra, 3 mm. oberhalb des linken Randes des Colliculus seminalis, etwas lateralwärts verschoben, so dass die Oeffnung etwas ausserhalb der linken Seite des Trigon. Lieutaudii liegt. Um die kleine Oeffnung bildet die Schleimhaut eine kleine halbmondförmige, mit der Concavität abwärts gekehrte Falte. Dieser prostatische Teil des Ureters liegt lateral und etwas nach vorn von der linken Samenblase und dem entsprechenden Duct. ejaculatorius und communicirt weder mit dieser noch mit dem Vas deferens, wie das eine sorgfältige Präparirung sichergestellt hat.

Der aus dem linken unteren Nierenbecken entspringende Ureter ist bedeutend kürzer und enger als der eben beschriebene: 26 cm. lang und 4 mm. breit (plattgedrückt). Nach unten verläuft er zum Blasengrunde, um in die Harnblase zu münden und zwar unterhalb der normalen Mündungsstelle; in Folge dessen ist das Trigon. Lieutandii ein ungleichseitiges Dreieck, dessen rechte Seite 33 mm., die linke nur 28 mm. lang ist.

Beide Vasa deferentia und Samenblasen sind ganz normal. Die Ductus ejaculatorii münden getrennt in die Vesicula prostatica. In der Urethra ausser oberwähnter Uretermündung nichts Abnormes.

Digitized by Google

Verdoppelung beider Ureteren gehört nicht zu den seltenen Bildungsfehlern. Auch ist das Verhalten der rechten Ureteren in unserem Falle das Gewöhnlichere. Besonderes Interesse bieten nur die linken Ureteren. *Sie münden getrennt und beide an anormaler Stelle*: der eine in die Harnblase, der andere in die Urethra. Der zur oberen Nierenhälfte gehörende Ureter mündet tiefer und medianer (in die Urethra), als der zur unteren Nierenhälfte gehörende. Das gegenseitige Verhältniss der 2 linken Ureteröffnungen entspricht also der von WEIGERT* aufgestellten Regel, dass bei gespaltenen Ureteren mit getrennten Oeffnungen der obere immer tiefer und medianer, der untere höher und lateraler mündet. Wahrscheinlich fand in unserem Falle auch eine Kreuzung der linken Ureteren statt, nur war das am Spirituspräparat nicht mehr ersichtlich. Die Mündung des linken unteren Ureters war insofern anormal, als sie ziemlich tiefer lag als die rechte Uretermündung. Der obere linke Ureter mündete ganz selbständig oberhalb und etwas nach links vom Colliculus seminalis und trat mit den benachbarten Organen absolut nicht in Verbindung, war aber mit keiner Anomalie der Geschlechtsorgane combinirt. (Dass die Duct. ejacalatorii in die Vesicula prostatica münden, gehört doch nur zu den selteneren Varietäten.) Wir müssen aber zur Erklärung annehmen, dass bei den doppelt angelegten Nierengängen, was wahrscheinlicher ist — oder auch vielleicht bei dem ursprünglich einfachen und sich nur später der Länge nach teilenden Nierengang — einerseits das Zwischenstück zwischen der Mündung des linken Wolff'schen Ganges und des späteren oberen Ureters ungenügend gewachsen ist, wodurch die Oeffnung der letzteren nicht genügend aufwärts hat rücken können, wodurch auch wahrscheinlich das Hinaufrücken des (später) unteren Ureters beeinträchtigt wurde. Der Verlauf des unteren Stückes des oberen Ureters in der Prostata macht auch das Zustandekommen der Hydronephrose der entsprechenden Nierenhälfte verständlich, wenn man mit WEIGERT annimmt, dass die Prostata als musculöses Organ Sphincterendienste verrichtete und so zeitweise Verengerung oder auch vollständige Compression veranlasste. Dies genügte, um im Ureter Stauung des Secretes hervorzurufen, was

* WEIGERT, Archiv f. path. Anat. u. Phys. Bd. 70.

Digitized by Google

zuerst die Erweiterung und die Dehnung, also Verlängerung desselben zur Folge hatte und später die hochgradige Erweiterung des Nierenbeckens und der Nierenkelche und die hydronephrotische Atrophie des Nierenparenchyms nach sich zog. (Im Leben bestand wegen der Mündung des einen Ureters in die Urethra kein Harnträufeln oder ein ähnliches Symptom. In der Krankengeschichte sind von der Function der Harnorgane keine Abnormitäten verzeichnet.)

Diesem Falle ähnlich, doch nicht übereinstimmend, ist ein Fall Bostrom's[1] und der von Heller[2] angeführte Walter's.

Schon der Umstand, dass derselbe oder wenigstens ähnliche Bildungsfehler des Ureters in einem Falle von der Hypoplasie, im anderen von der Hydronephrose (congenitale) der entsprechenden Niere oder Nierenhälfte begleitet sind, beweist, dass der Bildungsfehler des Ureters allein nicht genügt, dieses verschiedene Verhalten der Nierensubstanz zu erklären. Beim Durchsehen der in der Literatur angeführten Beobachtungen wollte es mir Anfangs scheinen, als ob in jenen Fällen, wo der Ureter nicht blind endigte, sondern nur verengt oder einer zeitweiligen Compression ausgesetzt ist, oder allgemeiner ausgedrückt, wenn es im Ureter nur zu temporärer Harnstauung kommt — ich spreche nur vom embryonalen Leben — Hydronephrose auftrete; während bei gänzlichem Mangel einer Uretermündung, ohne jede Communication mit einem anderen eine Oeffnung besitzenden Organ, Hypoplasie (congenitale Atrophie) der Niere sich entwickelte. Diese Vermutung rechtfertigte sich nicht, jedenfalls lässt es sich nicht als Regel aufstellen, denn es giebt Fälle, die dieser Regel nicht entsprechen.

Nach den neuesten embryologischen Untersuchungen entwickelt sich die Niere aus zwei verschiedenen Anlagen, die erst secundär zu einander in Beziehung treten[3]: die Tubuli recti entwickeln sich aus dem Nierengange, dem Ureter, die gewundenen Kanäle, sowie die Henle'schen Schleifen aus einer besonderen Anlage. Diese letztere Nierenanlage erfährt eine bedeutende Lagenveränderung nachdem der Harnleiter in sie eingedrungen ist und wird durch den wachsenden Ureter weiter nach vorn geschoben

[1] Bostrom, a. a. O.

[2] Heller, D. Arch. f. klin. Med. Bd. V.

[3] O. Hertwig, Lehrb. d. Entwickelungsgesch. Jena 1888. S. 272.

Digitized by Google

und erst in der neuen Lage stellen sich in ihr die inneren Differenzirungen ein.

Es ist also für die weitere Entwickelung der Niere von höchster Wichtigkeit, ob und wie die Verbindung dieser beiden Anlagen gelingt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine Entwickelungsstörung am unteren Ende des Ureters als prädisponirendes Moment auch für die Entwickelung des oberen Ureterendes, also auch eines Teiles der Niere, sich sehr früh geltend macht. Es wäre nun nicht unmöglich, dass in jenen Fällen, wo die Verbindung der beiden Anlagen nicht oder nur sehr mangelhaft gelingt, also auch die innere Differenzirung in der Nierenanlage eventuell nur eine sehr mangelhafte werden konnte, sich die Hypoplasie der Niere einstellt, die auch fast immer mit der Verkürzung des Ureters verbunden ist. Hat die Verbindung der beiden Anlagen stattgefunden, und ist auch die innere Differenzirung vor sich gegangen, und konnte in Folge dessen die Niere hier auch genügend Secret liefern, dann stellt sich, in Folge des fehlerhaften Ureters, Hydronephrose ein. Ich will jedoch damit nicht mehr als eine Vermutung ausgesprochen haben. Auch will ich damit nicht in Abrede stellen, dass dem Blutgefässapparat eine wichtige Rolle zufällt und es gewiss von Beudetung ist, dass die erwähnten Bildungsfehler der Niere gewöhnlich von Anomalien der Blutgefässe begleitet sind. Doch kann man aus diesen allein nicht die Missbildung erklären, giebt es doch viele normale Nieren mit grossen Gefässanomalien*. Auch darf man nicht vergessen, dass die mangelhafte Entwickelung der Gefässe erst die Folge der mangelhaften Entwickelung der Nieren sein kann. Jedenfalls steht der Bildungsfehler des Ureters in näherem causalen Zusammenhange mit den erwähnten Missbildungen der Niere, als die Anomalie der Blutgefässe. Vielleicht wird die genauere mikroskopische Untersuchung einer grösseren Anzahl von hypoplastischen und congenital hydronephrotischen Nieren von verschiedenem Alter Aufschluss über diese Frage geben und für die oben ausgesprochene Vermutung — oder auch für eine andere Hypothese — Anhaltspunkte liefern.

---

* Boström, a. a. O.

Digitized by Google

32.

RAPPORT
SUR LES TRAVAUX ZOOLOGIQUES EXÉCUTÉS EN HONGRIE PENDANT LES VINGT DERNIÈRES ANNÈES.

Par le Dr. G. ENTZ,

M. C. DE L'ACADÉMIE HONGROISE, PROFESSEUR À L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE BUDAPEST.

Extrait du: «Természettudományi Közlöny» (Bulletin de la Societé royale des Sciences naturelles de Hongrie) Tome 21. pag. 521—530, 1889.

L'époque dont nous devons faire un compte rendu, coïncide avec celle de la regénération politique de la nation hongroise. Cette regénération nationale a donné l'espérance, comme il était de son devoir, de produire un nouvel essor dans toutes les sphères de la vie intellectuelle; cependant elle coïncide aussi avec une époque dans laquelle les méthodes de recherche perfectionnés ont ouvert de nouveaux horizons aux sciences biologiques ranimées par la théorie de l'évolution. Le petit nombre des zoologistes au début de cette époque a pris à tâche non seulement d'entrer dans la nouvelle voie de la zoologie, mais aussi d'y amener de nouveaux adeptes, de propager dans le public la zoologie moderne et en outre d'étudier et de faire connaître la faune aussi intéressante que peu connue alors du pays.

L'avenir aura à juger à quel degré les zoologistes de cette époque étaient capables de remplir leur tâche; nous n'avons qu'à rendre compte de leurs travaux et de le leurs recherches scientifiques.*

* Il faut remarquer que ce rapport ne fait mention que des travaux des zoologistes hongrois publiés en Hongrie même; il n'a eu égard ni aux travaux der zoologistes hongrois publiés à l'étranger, ni à ceux des savants étrangers traitant de la faune hongroise.

Digitized by Google

Voici dans l'ordre systématique les travaux d'une certaine importance éxécutés dans les diverses branches de la zoologie.

I. Protistes.

Un traité général des Protistes avec de nombreux rapports sur ses propres recherches est donné par M. Géza Entz dans ses Études sur les Protistes dont la première partie (Développement de la connaissance des Protistes, 1888) doit servir d'introduction aux résultats de ses propres recherches. Le même auteur a fait connaître dans un mémoire publié en hongrois dès en 1876 que les soit-disant «corpuscules chlorophylliens» de certains Rhizopodes ciliés et de quelques Metazoaires inférieurs ne sont en réalité que des algues unicellulaires qui vivent en symbiose avec leur hôtes et entrent avec eux dans une relation consortiale. On sait que la même découverte a été faite quelques années plus tard par M. C. Brandt qui a très exactement étudié les corpuscules jaunes et verts (zooxanthelles et zoochlorelles) de certains Protistes et Metazoaires inférieurs et a démontré leur nature d'algue.

M. Jules Klein prouve dans son travail sur le développement et la position systématique des *Vampyrelles* (1882) que les phases principales du développement des Vampyrelles sont d'une nature plutôt végétale. Elles rappelent les Chytoïdies par leur cystes et par leur mode d'alimentation, mais par leurs zoospores améboïdes, leur accouplement et par la formation des plasmodies elles se rapprochent des Myxomycètes et conduisent d'un part au règne végétal, d'autre part au règne animal.

L'idée de Maupas que la conjugation est un procédé essentiellement identique à la fécondation de l'œuf, a reçu confirmation dans un travail de M. Zoltán Roboz (1886) sur la *Gregarina flava* où il démontre qu'on observe dans la conjugation des *Sporozoés* le même procédé que dans la fécondation de l'œuf animal.

La connaissance de l'organisation et de la systématique des Protistes a été avancé par les travaux de MM. G. Entz et Eug. Daday, celle des *Rhizopodes* et *Grégarines* par M. Z. Roboz, celle des *Coccidium* par M. Aloyse Pachinger.

En ce qui concerne la connaissance de la distribution géo-

Digitized by Google

graphique des Protistes, il est d'un certain intérêt de signaler la découverte de M. G. Entz (1875) que les étangs salés de la Transsylvanie — ainsi que ceux de la Russie méridionale, d'après les recherches de M. Stepanow (1885) — sont habités par plusieurs espèces marines (exclusivement littorales); ce fait a été constaté aussi par M. Daday.

II. Éponges (Porifères).

M. Béla Dezső publie ses recherches sur l'histologie et la gemmation de *Tethya lyncurium* (1879); puis il fait un rapport (1880) sur la faune des Spongiaires du Littoral hongrois (Quarnero). M. Traxler donne un Synopsis des *Spongillides* de la Hongrie (1889).

III. Vers.

Plusieurs mémoires de MM. Coloman Parádi et Zoltán Roboz s'occupent des *Turbellaires.* On peut signaler des recherches que le premier auteur a faites sur les Turbellaires rhabdocœles (1875—76), l'étude de l'épithélium et des glandules filières unicellulaires, des contributions à la connaissance du système nerveux et musculaire et des organes sexuels, ainsi que les remarques sur la digestion intracellulaires des Turbellaires (1882). Le même auteur a publié aussi la faune des Rhabdocœles et Dendrocœles de la Transsylvanie (1882). M. Z. Roboz décrit l'anatomie et l'histologie de *Polycelis nigra* (1881).

Quant aux Trématodes, M. Al. Pachinger donne une anatomie détaillée du *Distoma cygnoides* (1883), puis des notes intéressantes sur l'anatomie et la physiologie surtout du système excreteur et des organes sexuels de quelques Distomes (1888). Ladislas Őrley traite des Distomes des Sélaciens (1885).

Le même auteur a publié aussi la description de quelques *Cestoïdes* des Sélaciens, M. Z. Roboz l'anatomie détaillée du *Solenophorus megalocephalus* (1881).

Une grande et avantageuse activité a été développée par L. Őrley dans l'étude des *Nématodes,* et spécialement des *Anguillulides* dont les résultats sont reproduits dans un traité monographique des Anguillulides (1880). Ce travail a reçu un com-

Digitized by Google

plément plus large par la monographie des *Rhabditides* (1885) du même auteur, qui rapporte aux Rhabditides toutes ces Nématodes (Örley divise les Nématodes en trois sous-ordres : 1. Nématozoaires, 2. Rhabditiformes, 3. Anguillulides), qui se distinguent des vraies Anguillulides à vie toujours libre, par l'alternance des générations libres et parasitiques, mais qui avaient été réunis jusqu'ici dans le système avec les Anguillulides. Le même auteur décrit aussi les Nématodes des Sélaciens (1885), M. Eug. Daday deux Oxyures de l'intestin des Gryllotalpa.

La connaissance des Acanthocéphales a été avancée par l'étude anatomique de *l'Echinorhynchus Hernea* (1884) de M. A. Pachinger.

L. Örley s'est occupé beaucoup aussi des *Annélides*. Ses recherches sur les branchies et les pigments épidermiques des Serpulacés (1884) contribuent à la connaissance des organes respiratoires et à la physiologie de la respiration des Annélides. Le même auteur a publié aussi la faune des Terricoles de la Hongrie (1881), ainsi qu'une revision des Terricoles paléarctiques et de leur distribution géographique (1885), enfin la faune des Hirudinés de la Hongrie (1886—87). Plusieurs rectifications à ce dernier travail avec de nouvelles observations sur la morphologie des Hirudinés ont été publiées par M. Étienne Apáthy (1888), qui a donné aussi un résumé de ses recherches sur l'ontogénie des Hirudinés, surtout sur l'œcologie de l'évolution, sur la néomélie, sur la formation des sillons et des stries germinatives, le développement des organes en général, celui des néphridies et le rôle des cellules émigrantes (1888).

Les Rotifères de la Hongrie ont été l'objet d'un travail monographique de M. Sam. Bartsch (1887). Une activité assidue a été déployée sur ce terrain depuis 1877 par. M. Eug. Daday qui a publié des découvertes faunistiques et des descriptions d'espèces nouvelles ou peu connues, puis une monographie de *l'Hexarthra polyptera* avec de remarques critiques sur la position systématique des Rotifères (1886), des recherches sur les mâles des Rotifères ainsi que sur *l'Asplanchna Sieboldii* (1888). Une découverte bien intéressante, c'est qu'il y a chez cette espèce, outre les femelles tubuliformes déjà connues, des femelles qui sont parfaitement analogues aux mâles.

Digitized by Google

IV. Arthropodes.

1. Crustacés.

M. Sam. Bartsch a fait des recherches anatomiques sur les organes de la digestion de *l'Astacus leptodactylus* (1878); on peut mentionner que l'auteur a observé sur les pieds maxillaires, outre les poils sétiformes, des poils plumiformes, regardés par lui comme des poils sensitifs, et qu'il a constaté l'homologie des mâchoires de l'estomac de l'Astacus et de celui des Rotifères.

M. Charles Szigethy en étudiant la glande verte de l'écrévisse, arrive à la conclusion que les trois parties de la glande sécrètent toutes de l'urine (1884). M. Bendeguz Székely décrit le développement et la fécondation de l'œuf ainsi que le mode de sa segmentation chez *Diaptomus castor* (1882). M. Eug. Daday publie dans plusieurs mémoires ses recherches faunistiques sur les Crustacés, décrit plusieures espèces nouvelles et donne la monographie des *Copépodes* libres (1885) et celle des *Cladocères* de la Hongrie (1888). Le même auteur donne aussi un Synopsis des *Branchipus* indigènes (1888). M. G. Entz communique ses observations sur la variation de *l'Artemia salina* suivant la différente concentration des étangs salés en Transsylvanie (1886).

2. Arachnides.

M. Eug. Daday a fait l'anatomie complète des Pseudoscorpionides (1881); après avoir publié déjà auparavant (1880) ses recherches sur leur appareil circulatoire dans lesquelles il a démontré l'existence d'un vaisseau dorsal et a donné sa description detaillée. M. Adolphe Lendl communique ses recherches sur l'anatomie et le développement des membres (1886) et du système nerveux (1887) des araignées, puis sur l'accouplement et sur les organes copulateurs de *l'Epeira diademata* (1886) et du *Trochosa infernalis* (1888). M. Alexandre Bálint publie l'anatomie et l'histologie du système nerveux de *l'Epeira diademata* (1887). M. A. Lendl, s'appuyant sur des études anatomiques et ontogéniques, fait aussi un essai de système naturel des Aranéides, spécialement des Epeirides (1888). Il est important pour l'appréciation de la valeur morphologique

Digitized by Google

des filières de noter l'avis de l'auteur d'après lequel les filières se sont développées, dans la série phylétique, des pattes abdominales.

Quant aux Acariens, M. ALBERT SZANISZLÓ a fait des communications sur le développement de *l'Hoplophora arctata* et sur la biologie du *Phytoptus vitis* (1880).

La faune des Pseudoscorpionides de la Hongrie a été traitée dans une monographie de feu EDM. TÖMÖSVÁRY (1882); diverses communications sur la faune indigène et sur quelques espèces de Pseudoscorpionides d'Europe ont été faites par EDM. TÖMÖSVÁRY (1881) et EUG. DADAY (1887, 1889).

C'est à M. OTHON HERMAN que nous devons une grande monographie de la faune des Araignées de la Hongrie (1876—79) dont la valeur est considérablement augmentée surtout par de nombreuses et exactes observations biologiques.

Des communications relatives à la faune indigène des Araignées (sous-famille des Tetragnathiens) ont été faites par M. AD. LENDL (1887) tandis que M. G. ENTZ a donné une description detaillée de la femelle de *l'Atypus piceus* et de sa nidification souterraine (1885).

3. Myriopodes.

Une étude approfondie a été consacrée aux Myriopodes pendant plusieurs années par EDM. TÖMÖSVÁRY qu'une mort prématurée a empêché de finir une monographie ébauchée sur une large échelle; tous les mémoires publiés par E. TÖMÖSVÁRY sur les Myriopodes sont pour ainsi dire des préparatifs pour cette monographie. Des travaux anatomiques ont été faits par E. TÖMÖSVÁRY sur les organes respiratoires des *Scutigérides* (1881), sur de singuliers organes sensitifs des *Polyxenus, Lithobius, Pauropus* et *Glomeris* (1882) et sur la structure des filières des Geophilides (1883). Ses autres publications relatives à cette classe contiennent des notices faunistiques sur le faune indigène, des observations biologiques et les descriptions d'espèces nouvelles; on peut mentionner surtout son travail sur les Myriopodes recueillis par M. J. XÁNTUS en Asie orientale (1885) et la révision de la petite famille des *Hétérognathes* indigènes (1883). On peut citer d'ailleurs la communication intéressante de M. Jos. PASZLAVSZKY sur l'apparition du *Julus unilinea-*

Digitized by Google

tus (1878) en énorme quantité et l'énumération des Myriopodes de la Hongrie septentrionale (1886) par M. CORNEILLE CHYZER.

4. Insectes.

Le monde si merveilleux et si varié des insectes a occupé un grand nombre de savants zélés qui ont consacré leur activité sinon exclusivement, du moins principalement à l'exploration de la faune indigène, à l'entomologie descriptive et à la biologie des insectes. Par conséquant on pourrait dresser une liste assez longue des Catalogues systématiques embrassant des ordres entiers, des familles ou des genres, et contenant des notices sur la faune locale, des descriptions d'espèces nouvelles ou des observations biologiques. Nous ne pouvons citer ici que les travaux principaux.

L'anatomie des insectes a trouvé son travailleur en M. LOUIS THANHOFFER qui a étudié les vaisseaux Malpighiens de plusieurs insectes (1869) et a confirmé l'opinion de LEYDIG que les vaisseux antérieurs sécrètent de la bile et que les vaisseaux postérieurs sont des organes urinaires. Le même auteur a étudié avec succès aussi la structure intime des fibres musculaires striées des insectes et les terminaisons des nerfs dans les muscles (1881). M. EUG. VÁNGEL a donné une description très détaillée de l'anatomie et de l'histologie du tube digestif de *l'Hydrophilus piceus* (1886). M. BÉLA DEZSŐ a étudié le vaisseau dorsal des insectes et arrive a la conclusion que les ventricules répondent à autant de cœurs segmentaires (1887). M. CHARLES VIDA communique ses recherches sur la morphologie et le développement de l'ovaire et de l'œuf chez les Aphidiens vivipares (1885).

M. JULES PUNGUR décrit les organes du chant et le chant même des grillons (1877) et du *Poecilimon Schmidtii* (1886).

Les métamorphoses non ou imparfaitement connues de divers insectes ont été l'objet d'un certain nombre de publications parmi lesquelles nous citerons la description des métamorphoses du *Lethrus apterus* par M. GUSTAVE EMICH (1884), de *l'Oecanthus pellucens* et du *Cerambyx miles* par M. GÉZA HORVÁTH (1884), de plusieurs Cynipides par M. JOS. PASZLAVSZKY. EDM. TÖMÖSVÁRY a décrit complètement les métamorphoses d'une Chironomide nouvelle (*Thalassomyia congregata*) et celles du fameux moucheron de Coloum-

Digitized by Google

batch (*Simulia columbaczensis*) en rectifiant les indications erronées des auteurs sur ce dernier insecte.

En passant sous silence de nombreuses notices biologiques nous nous contentons de mentionner les recherches ci-dessus indiquées de feu Ed. Tömösváry, puis celles de M. J. Paszlavszky sur la formation du bédéguar de la rose (1882) à la suite desquelles il a démontré par ses essais et ses observations directes que le bédéguar ne part jamais de la pointe végétative, mais toujours des trois feuilles sur lequelles l'insecte dépose dans les bourgeons ses oeufs. Le même auteur a étudié en même temps la biologie et particulièrement l'odeur des Cynipides et leur sommeil hivernal; il a découvert aussi l'insecte alors inconnu du *Cynips superfetationis* Gir. (1884) qui appartient d'après lui au genre Andricus. Les recherches de M. Géza Horváth sur le *Tetra-nura Ulmi* (1883) ont donné à la théorie des migrations de Jules Lichtenstein une puissante confirmation et ont démontré que la plupart des Pemphigiens gallicoles quittent en été leurs galles, émigrent vers les racines des Graminés, s'y multiplient et retournent vers l'automne sur le tronc des arbres qui ont porté les galles produites aux premières générations, et où ils donnent naissance à la génération sexuée qui produit enfin l'œuf d'hiver. Le même auteur a démontré la nature gommeuse des excréments des Aphidiens gallicoles (1887).

Des monographies sur divers ordres et familles de la faune hongroise ont été publiées pur les auteurs suivants: MM. Jean Frivaldszky (Orthoptères 1867 et Eucnemides 1878), Géza Horváth (Lygéides 1875 et Eremocoris 1883), Alexandre Mocsáry (Heterogynides 1881 et Chrysidides 1882). Ce dernier entomologiste vient de faire une grande monographie des Chrysidides du globe (1889).

Des matériaux utiles pour servir à la faune indigène ont été communiqués MM. Jean Frivaldszky (Carabides, Formicides, Asilides), O. Herman (Orthoptères de la Transsylvanie), G. Horváth (Réduvides, Amphibicorises, Bérytiens, Aradides, Psyllides), Al. Mocsáry (divers Hyménoptères), J. Paszlavszky (Cynipides), E. Tömösváry (Thysanoures, Smynthurus), Louis Biró (Myrméléonides). Ces auteurs ainsi que MM. Fr. Birthler, Ch. Fuss, Dén. Kenderesy

Digitized by Google

Des. Kuthy, Alex. Ormay, Ch. Petri et Ch. Sajó ont aussi contribué à la connaissance de la faune du pays par la description d'espèces nouvelles.

Plusieures énumérations embrassent la faune de toute la Hongrie ou seulement celle d'une partie bien délimitée. Dans ce cadre rentrent: l'énumération des Macrolépidoptères de la Hongrie par MM. G. Horváth et J. Pável (1874), celles des Coléoptères de la Transsylvanie (1868, avec suppléments 1870—74) par Ch. Fuss, ainsi qu'un supplément aux Coléoptères de la Transsylvanie par M. Al. Ormay (1888).

Nous pouvons citer encore les travaux sur les insectes recueillis dans l'Asie orientale par le naturaliste voyageur hongrois M. Jean Xántus; les Hémiptères en ont été publiés par M. G. Horváth, les Coléoptères par M. J. Frivaldszky.

V. Mollusques.

Nous n'avons que deux mémoires à signaler sur l'anatomie et l'histologie des Mollusques. M. Étienne Apáthy a décrit en detail d'après ses recherches sur les Anodonta et Unio les tissus et les éléments des tissus des Najadées (1884). M. Bendeguz Székely a examiné la glande pédieuse de divers Helix et Limax et est arrivé — contrairement à l'opinion de MM. Leidy et Sochaczewer — à la conclusion que cette glande des Pulmonés est une simple glande mucipare et non un organe olfactif (1887).

La connaissance de la faune indigène a été augmentée par MM. C. F. Jickeli et Jules Hazay.

VI. Vertébrés.

D'une série de travaux anatomiques, histologiques et embryologiques nous ne pouvons mentionner ici que les plus importants.

Les recherches de M. L. Thanhoffer sur les villosités de l'intestin grêle (1873) ont démontré que les cellules d'épithélium de ces villosités émettent des prolongements bacillaires semblables à des pseudopodies, qui sont peut-être identiques avec les cils observés depuis longtemps par Gruby et Delafond et qui jouent dans

Digitized by Google

l'absorption de la graisse un rôle actif; elles éclairent ainsi les premières phases de l'absorption de la graisse. Les recherches déjà citées du même auteur sur les muscles striés (1881) s'étendent aussi aux muscles des grenouilles et apportent de nouvelles et importantes observations sur la structure intime des fibres musculaires et sur les terminaisons des nerfs dans les muscles. Les résultats acquis par une nouvelle méthode de recherche du même savant jettent une nouvelle lumière sur la fine structure des cellules ganglionaires, de leurs prolongements, des terminaisons centrales des nerfs et du système nerveux central en général. M. Aurèle Török a étudié le développement des tissus chez le *Siredon pisciformis* (1877) et a remarqué que pendant la differentiation de tissus les corpuscules nucléaires vitellins jouent aussi un rôle actif.

Les recherches de M. Ferd. Klug sur l'hélix de l'organe auditif des Mammifères (1876) prouvent l'identité de la membrane de Corti et de celle de Reissner et contribuent à la connaissance meilleure de l'hélix et de ses terminaisons nerveuses. Il résulte des recherches du même auteur sur les glandules Lieberkühniennes (1883) que ses «glandules» ne sont en réalité que de simples replis de la membrane muqueuse qui servent à amplifier sa surface resorbante. M. André Högyes a étudié très exactement l'appareil circulatoire du rein (1874). M. Géza Mihálkovics a éxaminé la structure intime et le développement du pecten de l'œil des oiseux (1873) et a démontré que le pecten n'est pas une partie de la choroïde comme on l'a admis généralement. On doit au même savant plusieurs travaux embryologiques dont les plus remarquables et les plus importants sont les recherches sur le développement des organes urinaires et sexuels des Amniotes (1885). M. George Teschler a donné une description détaillée des dents de dentine (1879) d'après l'examen des dents de nombreux Vertébrés de diverses classes. Le même auteur a fait l'anatomie de *l'Ablepharus pannonicus* (1886) dans un travail où il a donné l'histoire naturelle complète de cet intéressant lézard. M. Ad. Ónodi a communiqué des recherches importantes sur le développement de ganglions intervertébraux et des racines des nerfs (1884), puis sur le développement du système nerveux sympathique (1885), qui éclairent beaucoup de points obscurs dans la connaissance du système nerveux; le même auteur

Digitized by Google

a publié aussi d'intéressantes observations sur le nerf vague et le ganglion ciliaire des Sélaciens. M. CHARLES BIKFALVI a contribué à la connaissance de la structure fibrillaire de la matière fondamentale du cartilage hyalin (1883), puis à la connaissance de la structure des glandules du fond et du pylore de l'estomac (1887). D'après les recherches de M. E. REGÉCZI (1880) les cellules de l'épithélium de l'estomac des grenouilles portent des cils vibratils, tandis que d'après M. J. BALLAGI (1881) les cellules caliciformes de l'estomac (chez les poissons, grenouilles, mammifères) proviennent des cils vibratils qui ont subis une transformation en muqueuse. LADISL. ÖRLEY a communiqué des observations sur le rôle des fentes de la paroi des œufs des Sélaciens, sur les branchies externes des embryons et sur le mode d'alimentation des embryons dans l'œuf (1885). Les recherches embryologiques de M. Jos. BERÉNYI contribuent à la connaissance du développement de la chorda dorsalis chez *Torpedo* (1886), à celle de l'amnion et du canal de Wolff chez les Lacertides (1887) et sur la persistance du blastoporus chez les Batraciens.

Examinons maintenant dans l'ordre systématique les autres travaux relatifs à l'histoire naturelles des Vertébrés.

Poissons. JEAN KRIESCH a donné une histoire naturelle concise des poissons de la Hongrie (1878); puis la description d'un nouveau poisson (*Gobius rubromaculatus* = *G. marmoratus Pall.* d'après CH. KOELBEL) habitant les eaux thermales de Bude et de Keszthely (1873). JEAN KÁROLI a publié la description des Ganoïdes du Danube (1877), puis (en collaboration avec M. O. HERMAN) celle de *l'Umbra canina* si peu connue (1881) et un mémoire sur les poissons recueillis par M. JEAN XÁNTUS en Asie orientale (1881). C'est à M. O. HERMAN que nous devons un ouvrage important et très-bien fait sur la pêche en Hongrie avec un traité monographique des poissons indigènes (1887).

Amphibies et Reptiles. JEAN KÁROLI a décrit les Urodèles et Anoures (1874), puis les Ophidiens de la Hongrie (1879). M. G. ENTZ a publié de notices sur les Batraciens (1878, 1888), Sauriens et Ophidiens indigènes (1888). EDM. TÖMÖSVÁRY a découvert la présence de la *Vipera Ammodytes* en Transsylvanie et a fait quelques observations sur sa biologie (1879). M. AD. LENDL a décrit l'accouplement du *Zamenis viridiflavus* (1887). Il a été fait mention déjà

Digitized by Google

plus haut du mémoire de M. G. TESCHLER sur *l'Ablepharus pannonicus.*

Oiseaux. Nous ne citons d'une série assez longue de travaux ornithologiques que les suivants: M. O. HERMAN a publié ses observations sur la migration, la distribution et les mœurs des oiseaux des étangs du «Mezőség» en Transsylvanie (1867—1873), puis une description exacte de *l'Erismatura leucocephala* et de ses mœurs (1872). M. JEAN CSATÓ a décrit une série d'oiseaux rares ou peu connus de la Transsylvanie avec des observations biologiques et a donné une relation détaillée sur la migration et les mœurs des oiseaux dans les départements d'Alsó-Fehér et Hunyad (1885). M. ALEXANDRE LOVASSY a communiqué des observations sur la nidification, l'incubation et les œufs des oiseaux avec des contributions à la faune indigène. M. CHARLES LAKATOS a fait une monographie des oiseaux rapaces de Hongrie (1882) et a publié plusieurs mémoires sur la distribution et les mœurs des oiseaux indigènes. M. JULES MADARÁSZ qui a fourni (depuis 1881) un assez grand nombre de contributions à l'ornithologie indigène et étrangère, a publié un synopsis des oiseaux chanteurs et rapaces de Hongrie (1884); il a aussi un grand mérite par la fondation d'un journal d'ornithologie international (1884). Outre les ornithologistes susmentionnés MM. E. A. BIELZ, A. BUDA, ÉTIENNE CHERNEL, C. F. JICKELI, G. HAUSMANN et autres ont publié de notices sur la faune indigène.

Mammifères. M. THÉODORE MARGÓ a décrit les Chiroptères des environs de Budapest (1880), M. EUG. DADAY ceux de la Transsylvanie (1887). Celui-ci a fait des communications sur la distribution du *Spalax typhlus* Transsylvanie (1883). M. ANT. KOCYAN a donné un synopsis des Mammifères de la Haute-Tátra où il a découvert aussi le *Sminthus vagus* (1887).

Un synopsis de tous le Vertébrés de la Transsylvanie a pour auteur M. E. A. BIELZ (1888).

Nous pouvons citer finalement l'essai d'une nouvelle classification du règne animal par M. TH. MARGÓ (1883). L'auteur divise le règne animal en huit séries phylogénétiques (phylum):

Digitized by Google

A) **Protoplastica** (Protozoa): I. Protozoa.
B) **Blastodermica** (Metazoa):
a) Archentera: II. *Porifera*, III. *Coelenterata.*
b) Metentera: IV. *Helminthozoa*, V. *Echinodermata*, VI. *Arthropoda*, VII. *Malacozoa*, VIII. *Vertebrata.*

La série phylogénétique des Mollusques (Malacozoa) reçoit une plus large étendue que dans la plupart des autres classifications nouvelles puisque les Bryozoaires et les Brachiopodes (comme sous-phylum: Molluscoidea) sont réunis avec les vrais Mollusques.

Les Tuniciers rentrent entièrement dans le phylum des Vertébrés qui est divisé en huit classes comme suit:

I. *Subphylum, Protovertebrata* (s. Chordata): 1. Cl. Urochorda (= Tunicata), 2. Cl. Holochorda (s. Cephalochorda = Leptocardia), 3. Cl. Monorhina (= Cyclostomata).
II. *Subphylum, Metavertebrata:*
A) Anamnia (Ichthyopsidia): 4. Cl. Ichthyozoa, 5. Cl. Amphibia.
B) Amniota monocondylia (Sauropsidia): 6. Cl. Reptilia, 7. Cl. Aves.
C) Amniota dicondylia: 8. Cl. Mammalia.

Digitized by Google

33.

ÉTUDES CHIMIQUES.

Publiées à les Séances de la Société Royale des Sciences Naturelles de Hongrie le 17 Avril et le 12 Octobre 1889.

Par le Docteur L. ILOSVAY de NAGY-ILOSVA,

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE À L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE BUDAPEST.

Extrait et traduction du: «Pótfüzetek a Természettudományi Közlönyhöz». (Bulletin de la Société Royale des Sciences Naturelles de Hongrie.) Cah. VII. p. 119—137; Cah. VIII. p. 167—181.*

1. Sur les réactions des acides azoteux et azotique.

Réactions de l'acide azoteux. Lorsque GRIESS ** proposa l'acide sulfanilique et la naphtylamine pour reconnaître l'acide azoteux, il avança considérablement les recherches de la chimie. Tandis que la diphénylamine, saturée d'acide sulfurique concentré, est colorée en bleu par tous les corps oxydants (à l'exception de l'iode), donc par l'acide azoteux aussi, la réaction de GRIESS, basée sur la formation d'un colorant amido-azoïque, ne peut être provoquée que par l'acide azoteux. Ce procédé donc, outre qu'il permet de distinguer l'acide azoteux de l'acide azotique, établit encore une différence entre les corps qui, comme le chlore, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, déterminent sous l'influence de certains réactifs la même reaction que l'acide azoteux.

Pour compléter les diverses données connues du procédé de GRIESS, je publie ici les résultats de mes recherches.

L'acide sulfanilique et la naphtylamine, saturés soit d'acide sulfurique étendu, comme le proposa d'abord GRIESS, soit d'acide chlorhydrique, comme le proposèrent plus tard M. PERCY SMITH ***

---

* Publication simultanée: Bulletin de la Société chimique de Paris. Troisième série, T. II, 1889 pp. 347—391, 665—667, 734—741.

** Ber. d. deutsch. chem. Ges., t. 12, p. 426.

*** Chem. Centralbl. 1887, p. 1267.

Digitized by Google

et M. NEUMANN,* sont les réactifs très sensibles de l'acide azoteux. Cependant, si la quantité de l'acide azoteux est très faible, comme 1 : 1000 millions, il n'y aura pas de réaction avant 15—20 minutes, même dans une solution chaude. Dans les solutions froides traitées par le composé plus sensible d'acide chlorhydrique, on n'a de résultat qu'après une heure, et, traitées par l'acide sulfurique, qu'après plusieurs heures seulement. Ainsi, on n'est donc pas sûr que l'acide azoteux, c'est-à-dire l'azotite, se soit trouvé dans la solution, ou bien qu'il y soit précipité de l'air. C'est cette circonstance qui m'a poussé, pour accélérer la réaction, à chercher ou un autre dissolvant, ou à essayer d'isoler l'acide azoteux sous forme de colorant amido-azoïque en le traitant par d'autres dérivés d'amide.

J'ai atteint mon but plus promptement par les recherches basées sur la première supposition.

Je reconnus l'acide acétique, cet excellent dissolvant des composés aromatiques, pour un liquide dans lequel la réaction de GRIESS s'opère assez promptement, aussi bien à froid qu'à chaud. L'acide oxalique se place, sous ce rapport, entre l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

En dissolvant l'acide sulfanilique et la naphtylamine dans l'acide acétique étendu, si l'hydrate d'acide azoteux ne dépassait pas la proportion de 1 : 1000 millions, la réaction s'effectuait très clairement au bout de cinq à six minutes au traitement froid, et au bout d'une minute au traitement chaud.

J'ai dissous $0^{gr},5$ d'acide sulfanilique et $0^{gr},05$ de naphtylamine dans 150 centimètres cubes d'acide acétique étendu. Il ne convient pas d'employer des solutions plus concentrées. La dissolution de l'acide sulfanilique est inaltérable, tandis que celle de la naphtylamine se change bientôt en bleu violacé, lorsqu'elle est exposée à l'action immédiate de la lumière. La naphtylamine se conserve mieux, même en solution étendue, en un lieu sombre ou en flacon jaune.

La naphtylamine devient bleue également vite à l'état solide. On ne peut obtenir une solution incolore d'une pareille naphtyla-

* Pótfüz. a Természettud. Közlönyhöz. 1889, Cah. VI. p. 6).

Digitized by Google

mine, même en l'étendant considérablement. Le bleu violacé de sa solution, dès que l'hydrate de l'acide azoteux s'y trouve en plus petite quantité que 1 : 100 millions, peut conduire en erreur. On obtient une solution tout à fait incolore, même d'une naphtylamine trop colorée en bleu, en faisant bouillir $0^{gr},1$ dans 20 centimètres cubes d'eau, en enlevant du dessus de la naphtylamine bleue fondue la solution incolore et en la saturant par 150 grammes d'acide acétique étendu.

Griess propose, dans ce cas, de rendre incolore la solution de naphtylamine par le noir animal. Mais ce procédé diminue la vigueur de la réaction, probablement parce que le noir animal retient trop de naphtylamine. J'ai dû donc abandonner l'emploi du noir animal.

Il faut faire réagir dans un tube incolore, avec de l'eau distillée et privée d'acide azoteux. Si la réaction se fait attendre, j'emploie des tubes bouchés à l'émeri. Pour accélérer la formation de l'acide sulfodiazobenzinique, j'ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfanilique à 20 centimètres cubes de solution, puis je le chauffe à 70—80°, et j'y verse la solution de naphtylamine. Si l'acide azoteux est tellement concentré que l'hydrate de l'acide azoteux forme 1 : 1000, il ne suffit pas de 2—3 centimètres cubes du réactif pour produire la coloration rouge. On obtient alors une solution jaune, car, jusqu'à ce qu'il y ait un excès d'acide azoteux, il ne se produit qu'un composé diazoïque. On peut, de cette solution jaune, faire précipiter le colorant amido-azoïque en employant une solution de naphtylamine plus concentrée.

L'emploi des solutions d'acide acétique a l'avantage non seulement d'accélérer la réaction, mais encore de rendre la coloration plus intense. Il y a la même différence entre les nuances des colorations produites par l'acide acétique et les acides minéraux qu'entre les solutions du chlorhydrate et du monoacétate de rosaniline.

On ne peut point se servir de la réaction colorée pour l'analyse quantitative de l'acide azoteux. M. Neumann est arrivé à ce même résultat, qui s'oppose à l'opinion de M. Percey Smith. J'ai opéré avec des solutions dans lesquelles la quantité de l'hydrate d'acide azoteux variait entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{100000000}$ de poids; mais, pour en tirer

Digitized by Google

des lois tant soit peu certaines, je n'ai point trouvé de passage graduel dans les colorations des réactions déterminées par les solutions relativement plus concentrées ou plus étendues. Au plus, on pourrait affirmer qu'il peut se trouver à peu près $\frac{1}{100000}$ d'hydrate d'acide azoteux dans une certaine solution, mais on ignorera si la réaction s'approche plus de la réaction provoquée par la solution dosée de $\frac{1}{50000}$ ou de $\frac{1}{110000}$ d'hydrate d'acide azoteux. Il importe de remarquer qu'opérant avec des solutions dans lesquelles la quantité de l'acide azoteux variait entre $\frac{1}{1000000000}$ et $\frac{1}{10000000000}$, l'intensité de la reaction ne différait que très peu.

Acide azotique. Si l'acide azoteux se trouve en présence de l'acide azotique, on détruit l'acide azoteux, suivant le procédé de M. A. Peccini,[1] dans une solution acidulée avec de la carbamide. On recherche ensuite l'acide azotique avec la diphénylamine dissoute dans l'acide sulfurique concentré. La diphénylamine est sans doute un réactif plus sensible pour l'acide azotique que le sulfate de protoxyde de fer. Mais il faut l'employer avec précaution, car, comme il a été dit plus haut, la coloration bleue peut être produite par les autres corps oxydants aussi. De plus, la diphénylamine n'est pas un réactif par trop sensible de l'acide azotique. La limite de la sensibilité est, suivant M. A. Baumann,[2] 1 : 80000, et, suivant moi, 1 : 95000, si l'on verse 3 à 5 gouttes de solution dans une solution de 2 centimètres cubes de diphénylamine. M. Warrington[3] la fixe à 1 : 10 millions. On reconnait, d'après M. Eggermainz[4] aussi un poids d'hydrate d'acide azotique dans 10 millions d'eau en vingt minutes, en versant dans le tube 10 centimètres cubes d'une solution composée de $0^{gr},01$ de diphénylamine et de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et en y ajoutant quelques centimètres cubes de la solution à analyser. La durée de vingt minutes ne tourne pas à l'avantage de la réaction ; en outre, si la quantité de l'acide azotique est moindre qu'un dix-millionième, il faudra vaporiser la solution. Je vaporise la solution

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1880, p. 354.

[2] Die Landw. Versuchs-Stationen, t. 25, p. 258.

[3] Chem. News., t. 51, p. 41.

[4] Bericht über die 7 Versamml. der freien Vereinigung Bayer. Vertreter der angewandt. Chemie, 1889, p. 79.

Digitized by Google

dans un flacon, de manière que la vapeur ne dépasse pas la température de 120°, et pour éviter lec soubresauts de la solution et le contact de la solution avec l'air ordinaire, je fais traverser la solution par l'air lavé. Je pousse l'air du gazomètre à travers deux tubes de PETTENKOFER de 1 mètre de longueur chacun. J'introduis de l'acide sulfurique dans l'un et de l'hydroxyde de potassium de 30% dans l'autre. Après cela, l'air sera lavé encore en traversant de l'eau pure avant d'arriver à la solution à vaporiser. Je ferme le flacon avec un bouchon cuit dans l'eau et doublement percé. Mais je ne me sers de la vaporisation que lorsque la quantité de l'hydrate d'acide azotique est moindre d'un 200 millionième. Si elle atteint cette proportion, on aura un résultat plus prompt en la réduisant en acide azoteux. M. SCHÖNBEIN * a observé déjà qu'on peut changer les azotates en azotites par voie humide avec du cadmium et du zinc. La réduction a été proposée par PICCINI aussi, mais ses expériences se rapportaient seulement à la reconnaissance d'une plus grande quantité d'acide azotique.

Ma méthode est la suivante. Après que je m'étais convaincu, par des recherches préalables, que le fil de fer et de magnésium n'est pas applicable à la réduction, car il agit lentement: la limaille réduite de fer, de magnésium et de zinc l'est encore moins, car elle garde sur la surface trop d'azotite dont on peut difficilement la débarrasser; sans filtration, on ne peut l'employer, et elle pousse la réduction au delà de la limite, jusqu'à la formation de lammoniaque; je me suis fixé enfin sur l'emploi du zinc granulé.

Je fais bouillir 3 grammes de zinc granulé, de la grosseur des graines d'œillettes, dans un petit flacon, avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique de 2% qui contient 1 demi % de carbamide. Je lave bien la solution en y versant de l'eau propre. Puis je verse sur le zinc 20 centimètres cubes d'eau, je le chauffe à l'ébullition et je l'examine avec le réactif de GRIESS pour savoir s'il n'a pas absorbé de l'acide azoteux. Si l'eau n'est pas privée de l'acide azoteux, je continue l'épuration du zinc. Elle s'achève au bout de trois à quatre minutes. Il faudra verser immédiatement de l'eau pure sur le zinc épuré pour le soustraire au contact de l'air. Je sature main-

* Jahresbericht ü. d. Fortschr. der Chemie, 1861, p. 155.

Digitized by Google

tenant la solution acidulée de carbamide, débarrassée de l'acide azoteux, avec l'hydroxyde de sodium exempt de l'azotite pur; je verse ensuite 20 centimètres cubes de la solution neutre, ou tout au plus quelque peu alcaline, sur le zinc, et je chauffe pendant deux minutes sur une petite flamme en agitant légèrement. Cependant, je ne chauffe pas la solution jusqu'uà l'ébullition, et si elle se met à bouillir, je l'éloigne de la flamme en l'agitant pendant deux minutes. Ayant mis la solution dans le tube de verre, j'y ajoute de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine, dissous chacun dans l'acide acétique. Si l'hydrate de l'acide azotique se trouve dans la solution au moins dans la proportion de $\frac{1}{2500000}$, la réaction est manifeste dès la première minute. Une minute ne suffit pas pour la réduction; l'ébullition qui dure deux minutes est trop; la réduction avance avec la durée de temps, même sans ébullition, c'est-à dire l'ammoniaque augmentera toujours.

Il convient d'employer 1—2 centimètres cubes d'acide sulfurique de 2—4 % pour la destruction de l'acide azoteux et de saturer l'acide sulfurique après la destruction par la soude caustique à 2—4%. Pour plus de certitude, on fera une expérience parallèle avec une solution composée de la même quantité d'acide sulfurique, de soude caustique et d'eau.

L'expérience est assez délicate; elle exige beaucoup de soins, mais je ne l'ai jamais manquée.

2. Action de quelques corps réducteurs et oxydants et de la lumière sur la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine.

I. Il se forme de la benzolsulfoacide-azo α-naphtylamine par la réaction de Griess avec l'acide azoteux. Griess * affirme qu'il dédouble cette combinaison par l'action de l'hydrogène naissant en amido-benzinesulfoacide et en naphtylediamine. Ce serait la cause de la décoloration de la solution rouge. La coloration rouge de la solution de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine se change en jaune d'orange par les hydroxydes des métaux alcalins.

---

* Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft, 1882, p. 2191.

Digitized by Google

L'hydrogène sulfuré dans une solution ammoniacale le change aussi bien que l'hydrogène naissant.

L'acide iodhydrique ne la dédouble pas dans une solution étendue, l'acide sulfureux non plus.

Le changement qui suivait la réduction ne m'intéressait pas autant que l'action exercée sur cette couleur amido-azoïque par les corps oxydants.

II. Les produits formés lors de l'oxydation de la benzinesulfo-acide-azo-α-naphtylamine ne sont pas étudiés. Quelques auteurs, comme Martius et Griess,* observent que l'amido-azo-benzine, chauffé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, donne beaucoup de quinone, et par suite, si la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine s'oxyde, il est à supposer qu'il se formera aussi de la quinone et de la naphtoquinone. Mais il n'est pas exclu le cas, où il s'en formera non pas des quinones, mais bien des combinaisons oxy-azoïques. L'eau chlorée étendue, l'ozone, le permanganate de potassium, acidulé avec de l'acide sulfurique, et l'acide chromique étendu, peuvent tous changer, suivant la densité de la solution, en jaune d'orange plus on moins foncé, la coloration rose ou rouge foncé du colorant amido-azoïque qu'on obtient par la réaction de Griess. La coloration produite par le chlore, par le peroxyde d'hydrogène, par le permanganate de potassium et par l'acide chromique ne change pas au contact de l'air; mais si elle était produite par l'ozone en présence de l'acide acétique, et que l'ozone n'ait pas agi longtemps, et qu'on ait obtenu, au lieu d'une coloration de jaune d'orange, une nuance jaune rougeâtre, la coloration exposée dans un verre, à l'air, se changera de plus en plus en rouge, sans qu'elle reprenne sa nuance primitive. On n'aura pas de transformations semblables avec des réactifs provenant d'acides minéraux. L'odeur de la solution jaunie ne change point, et cette circonstance comme le fait qu'elle est produite par des corps qui forment des solutions d'autre couleur aussi excluent absolument la formation des quinones. Les conditions de la formation des combinaisons oxy-azoïque, sont connues. M. Nencki** a

* Jahresb. ü. d. Fortschr. der Chemie, 1865, p. 419.

** Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch., t. 14, p. 1144.

Digitized by Google

fait connaître que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène transforment la benzine en phénol. Il est possible que les dérivés d'amide et d'amido-sulfoacide des carbures d'hydrogène aromatiques forment également des phénols, lesquels produisent ensuite la formation des combinaisons secondaires oxy-azoïques, c'est-à-dire oxy-tétrazoïques. Si l'on suppose, par exemple, que de la naphtylamine il provient de l'amido-naphtol, les solutions secondaires oxy-azoïques productrices des colorations jaune d'orange se formeront suivant l'équation :

$$2C^6H^4<\begin{matrix}SO^3H\\Az=Az-C^{10}H^6-AzH^2\end{matrix}+2C^{10}H^6<\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}+O^2=$$

$$=2C^6H^4<\begin{matrix}SO^3H\\Az=Az-C^{10}H^6-Az=Az-C^{10}H^6-OH\end{matrix}+2H^2O.$$

La couleur de la solution de benzine sulfoacide-azo-α-naphtylamine, sous l'action de l'ozone ou de peroxyde d'hydrogène, ne change pas à l'instant, mais le changement est tellement caractéristique que j'ai cru utile d'en faire une étude spéciale.

III. J'ai procédé avec de l'ozone en versant 25 centimètres cubes du colorant amido-azoïque produit par l'acide azoteux, dans un tube absorbant de WINKLER. J'ai relié ce tube par un bouchon de liège avec l'appareil de SIEMENS, et j'ai fait traverser la solution par l'air ou par l'oxygène contenant de l'ozone, jusqu'à ce qu'une coloration parfaite de jaune d'orange se fit voir. En opérant avec le même appareil, l'air contenait 0·043% d'ozone et l'oxygène en contenait 0,82%.

Le tableau suivant donne un aperçu sur la durée de temps qu'il faut pour la transformation du colorant amido-azoïque.

Quantité de l'hydrate d'acide azoteux employée pour la production de 25 centimètres cubes de colorant amido-azoïque.	Il s'effectua un changement de couleur bien déterminé	
	avec l'air contenant 0,043% d'ozone.	avec l'oxygène contenant 0 82% d'ozone.
0·02 mgr.	10 minutes	3·5 à 4 minutes
0·002 «	5 «	3 «
0·0002 «	2 «	2 «

On voit par ces expériences, qui ont été répétées plusieurs fois, que l'oxygène plus saturé d'ozone transforme plus promptement les solutions plus concentrées, et qu'il faut à peu près le même temps pour la transformation des solutions plus étendues.

Digitized by Google

Comme la quantité du colorant amido-azoïque croît avec la durée de temps nécessaire au gaz saturé de même quantité d'ozone pour transformer entièrement la coloration, de même le changement des azotites en azotates avec de l'ozone s'effectue d'autant plus lentement qu'il y a plus d'azotite dans la solution.*

Ainsi, 20 centimètres cubes d'une solution d'azotite de potassium, dont l'hydrate d'acide azoteux eut été de 20 milligrammes, après une action de 25 minutes de l'oxygène contenant de l'ozone, montra encore visiblement les traces d'une réaction d'acide azoteux et ne se transforma entièrement qu'après 30 à 35 minutes; par contre, l'azotite de potassium, correspondant à 0,02 milligrammes d'hydrate d'acide azoteux, ne contenait plus, au bout de 3 minutes, pas même les traces de l'azotite.

IV. Le peroxyde d'hydrogène n'altère pas en lieu sombre la coloration obtenue par la réaction de Griess, même après plusieurs jours; mais s'il y a excès de peroxyde d'hydrogène dans la solution et si elle est exposée à l'action immédiate de la lumière pendant 5 à 6 minutes, cela suffit pour changer le couleur.

Pour constater l'action, j'ai versé de la manière suivante en dix tubes 20 à 25 centimètres cubes d'une solution dans laquelle se trouvait un colorant formé d'azotite de potassium correspondant à $0^{mgr},02$ d'hydrate d'acide azoteux. Dans le premier tube fut versé $1^{cc},5$ de solution contenant autant de peroxyde d'hydrogène, qu'il aurait fallu pour transformer l'azotite en azotate, c'est à-dire $0^{mgr},01445$. Dans le second deux fois autant, et dans le sixième six fois autant, c'est-à-dire 9 centimètres cubes.

Dans le septième, j'ai versé 1 centimètre cube de solution, contenant $0^{mgr},1$ de peroxyde d'hydrogène.

Dans le huitième, j'ai versé 5 centimètres cubes de solution, contenant $0^{mgr},5$ de peroxyde d'hydrogène.

Dans le neuvième, j'ai versé 1 centimètre cube de solution, contenant $1^{mgr},0$ de peroxyde d'hydrogène.

Dans le dixième, j'ai versé 5 centimètres cubes de solution, contenant $5^{mgr},0$ de peroxyde d'hydrogène.

* Schönbein (Journ. f. pr. Chemie, t. 41, p. 227) fait connaître que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, le brome changent les azotites en azotates.

Digitized by Google

J'exposais les tubes au soleil, et au bout de 50 minutes la solution devint jaune d'orange dans les huitième, neuvième et dixième tube; le changement de couleur eut lieu au bout de deux heures et quart dans le septième tube, et au bont de 4 à 6 heures dans les autres, et, ce qui est incompréhensible, les premier, quatrième et sixième furent les derniers. La solution devint la plus foncée dans le dixième tube et graduellement plus claire dans les autres.

Dans une autre série d'expériences j'ai fait dix-sept épreuves de la manière que voici: j'ai mélangé 10 centimètres cubes de colorant formé d'azotite de potassium correspondant à $0^{mgr},008$ d'hydrate d'acide azoteux avec 5, 6, 7 et 21 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène, tel qu'un centimètre cube contenait $1^{mgr},62$ de peroxyde d'hydrogène, donc 5 centimètres cubes en contenaient $8^{mgr},1$. Maintenant la solution colorante, d'une part, était plus étendue; d'autre part, il se trouvait, dans le premier tube, 1400 fois plus de peroxyde d'hydrogène qu'il aurait fallu pour changer la quantité correspondante d'azotite en azotate.

La solution s'est décolorée au bout de 60 minutes dans les premier, deuxième et troisième tubes; dans le quatrième au bout de 85 minutes, dans le cinquième après 90 minutes, dans les sixième et septième après 100 à 125 minutes; la solution fut presque entièrement incolore.

Il résulte de ces expériences que *si le peroxyde d'hydrogène ne se trouve pas en trop grand excès, il se forme une solution oxyazoïque, et la solution aura la couleur de jaune d'orange. Par contre, si le peroxyde d'hydrogène est en grand excès, il se forme alors un produit d'oxydation incolore, dont l'étude exigera de nouvelles recherches.*

V. Le peroxyde d'hydrogène oxyde plus promptement l'azotite de potassium en solution étendue que l'ozone. En mélangeant 10 centimètres cubes de solution contenant 10 milligrammes d'hydrate d'acide azoteux avec la quantité de peroxyde d'hydrogène qu'il est nécessaire pour mener à bout l'oxydation, j'ai trouvé encore de l'acide azoteux dans la solution, après l'avoir cependant agité pendant 3 minutes; mais après 5 minutes il n'y avait pas même de traces. 10 centimètres cubes de solution contenant 1 mil-

Digitized by Google

ligramme d'acide azoteux sous l'action d'une quantité correspondante de peroxyde d'hydrogène, au bout de 4 minutes, fut entièrement débarrassée de l'acide azoteux.

VI. La couleur de la solution de benzinesulfo-acide-azo-α-naphtylamine pâlit sans les corps oxydants et seulement sous l'action de la lumière, et elle devient à la fin jaune brunâtre. Les solutions plus concentrées laissent alors un précipité violâtre. Cette transformation de couleur s'effectue en quelques heures sous l'influence immédiate des rayons du soleil; mais sous la lumière diffuse, elle se fait très lentement et au bout de quelques semaines soulement. En appliquant la coloration rose sur un ruban de papier et en laissant le papier humide dans un tube de verre bouché, la décoloration totale s'effectuera au bout de trois semaines sous l'influence de la lumière diffuse, et au bout de 6 à 8 heures sous l'influence directe des rayons du soleil.

VII. On emploie toujours une plus grande quantité de réactif pour la réaction de l'acide azoteux qu'il n'en faut pour la production du colorant amido-azoïque. J'ai cru nécessaire de rechercher comment s'altérera le colorant mélangé avec du réactif en excès sous l'action de l'acide azoteux. La couleur de la solution se change pour quelque temps en rouge plus foncé; il se forme donc une solution amido-azoïque de l'excès de reactif; puis elle jaunit et conserve cette couleur invariable. Si on mélange la solution jaune avec une solution d'acide sulfanilique, elle ne s'altère point, mais, avec une solution de naphtylamine, elle redevient rouge, cependant d'une nuance plus foncée, et s'il y avait grand excès de réctifs et si beaucoup d'acide azoteux a réagi, il y reste un précipité brun.

Cette réaction s'explique par le fait connu que l'acide azoteux change les solutions amido-azoïques en solutions diazoïques, et celles-ci se transforment en solutions amido-azoïques avec les solutions d'amide, mais pas avec l'acide sulfanilique. La benzine sulfoacide-azo-α-naphtylamine se dédouble par l'acide azoteux dans une solution d'acide acétique en formant de l'acétate benzinesulfoacide-diazoïque et de l'acétate de diazonaphtaline. La solution de celui-là est incolore, celle de celui-ci est jaune. L'acétate de la amido-azo-naphtaline, produite par la seconde réaction, contribue également à la formation de la solution plutôt rouge brunâtre obte

Digitized by Google

nue au moyen de la solution jaune sous l'action de la naphtylamine.

On pourrait supposer aussi que l'acide azoteux, selon qu'il se trouve de l'acide sulfanilique en excès ou de la naphtylamine, produit les solutions tétrazoïques suivantes :

$$C^6H^3<\begin{matrix}SO^3H\\Az=Az—C^{10}H^6—Az=Az—C^{10}H^6—AzH^2\end{matrix}$$

ou bien

$$C^6H^3<\begin{matrix}SO^3H\\Az=Az—C^{10}H^6—Az=Az—C^6H^3<\begin{matrix}AzH^2\\SO^3H\end{matrix}\end{matrix}.$$

La formation cependant de ces dernières solutions est absolument impossible, par le fait que le colorant amido-azoïque, traité par la naphtylamine, reprend sa coloration.

VIII. Il résulte de ces réactions : 1. *qu'on peut employer le colorant amido-azoïque provenant de la réaction de* Griess *à la reconnaissance de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et même de l'acide azoteux ; 2. que l'hydrate d'acide azoteux peut bien se maintenir en présence de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène pour un certain temps, car son oxydation ne s'effectue pas à l'instant ; mais s'il y a en présence assez d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène, il se transforme en acide azotique plus ou moins promptement, selon la quantité de l'acide azoteux, et on ne pourra reconnaître dans la solution que peu de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.*

La solution étendue du colorant produit par la réaction de Griess n'est pas trop sensible pour reconnaître même une minime quantité d'ozone, car sa coloration exige des minutes, même avec un air contenant 0·04% d'ozone, et des heures entières en présence de moins d'ozone, comme cela a été dit plus haut. Mais cette transformation de couleur est tellement caractéristique qu'elle atteste la présence d'une petite quantité d'ozone aussi, pourvu qu'il ait agi pour un temps convenable. Elle a moins d'importance pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, car sa transformation dépend non seulement de la quantité du peroxyde d'hydrogène, de la durée de la réaction, mais aussi de l'influence immédiate des rayons du soleil.

Digitized by Google

3. Preparation de la soude débarrassée de l'azotite et de l'azotate.

J'avais besoin d'une solution de soude parfaitement pure pour étudier les productions de la combustion. Je connaissais déjà le fait que la soude du commerce contient beaucoup d'azotite, que M. NEUMANN * a essayé de débarrasser la soude de l'azotite avec la toile de platine.

Sans doute, ce moyen est le plus simple et le plus propre, mais aussi le plus coûteux, car le morceau de toile de platine devient tellement rigide, après l'avoir employé quatre à cinq fois, que les fils se rompent en les pliant. Voici le résultat de mes nombreuses recherches.

On peut préparer de deux manières une solution de soude débarrassée de l'azotite: 1° de sodium pur et de l'eau; 2° en réduisant la soude commerciale.

I. *Préparation avec le sodium.* On enveloppe un petit morceau de sodium séché du pétrole, de la grosseur d'une graine de lentille. dans un tissu de platine bien fin et à mailles bien serrées ou de cuivre nettoyé à la surface, et on le place avec une pince de platine ou nickel au fond d'une bouteille remplie d'eau. On attendra la fin de l'action, et en mettant de côté le tissu, qui sera nettoyé, on lavera la pince avec de l'eau pure, on le séchera avec du papier à filtre. D'autres morceaux de sodium enveloppés dans des tissus nouveaux seront placés dans l'eau. Plus il y a de tissu autour du sodium, plus on est sûr que le sodium dissout ne montera pas à la surface. On bouchera la bouteille entre chaque addition. Il faudra user bien de précaution pour empêcher que le sodium ne monte à la surface de l'eau et qu'il ne brûle. La combustion de quelques grains de sodium à la surface de l'eau pourrait tout gâter, car l'acide azoteux formé au moyen de l'azote de l'air pendant la combustion abîmerait la solution. Il faudra laver la pince après chaque opération, et l'essuyer avec du papier, pour que l'air condense sur la surface le moins d'acide azoteux possible. Si nous voulons préparer ainsi 200 à 300 centimètres cubes de solution de soude de 5 à 10%, il sera utile de faire glacer la bouteille.

* Pótfüzetek a Term. Tud. Közlönyhöz 1889. Cah. 6, p. 74.

Digitized by Google

Je ne fis pas usage de potasse dans mes expériences, car, à cause de la plus grande énergie chimique du potassium, il aurait été difficile d'éviter que les morceaux de potassium ne montent tout de suite à la surface de l'eau et qu'ils ne brûlent. Il convient de faire l'opération dans une pièce où l'on ne brûle pas de lampe.

Comme sur la surface du tissu de cuivre jaune et rouge il se trouve toujours de l'azotite, il est nécessaire de nettoyer le tissu avant l'emploi. A cet effet, on fera bouillir des pièces de tissu coupées à 16 centimètres carrés dans l'acide sulfurique de 2 %, dans lequel se trouve aussi un peu de carbamide. Le lavage a réussi si l'on n'observe plus la réaction de l'acide azoteux par le réactif de GRIESS dans l'eau qu'on a employée pour éliminer l'acide.

Ensuite, l'eau sera décantée et les tissus séchés dans un creuset de porcelaine sur un epetite flamme. Il ne faudra pas trop chauffer, car il se formerait une couche d'oxyde sur la surface du tissu, qui, se détache dans la soude, surnage dans la solution, et ne se dépose que difficilement.

Tandis que le platine devient rigide pendant la préparation de la soude, le cuivre rouge, au contraire, devient plus friable. Dans l'hydrogène on ne pourra pas se servir du tissu de cuivre réduit, celui-ci étant trop cassant. Un autre procédé consiste à verser de l'eau propre dans la bouteille, y ajouter 2 centilitres de pétrole, qu'on aura lavé dans l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne produise pas de réaction sur l'acide azoteux. On placera alors le morceau de sodium avec une pince au fond de l'eau, et on tâchera d'éviter que le sodium dissout ne s'élève au-dessus du pétrole avec l'hydrogène naissant. La solution de soude ainsi préparée contient du pétrole, ce qui est indifférent pour l'usage.

On prépare une solution de soude débarrassée de l'azotite plus concentré le plus facilement, la soude commerciale. On fera la réduction avec le zinc dans un alambic à fond circulaire. L'alambic est fermé avec un bouchon doublement troué. Dans l'une des ouvertures est appliqué un petit tube Peligot pour la communication avec l'air extérieur; on a introduit dans ce tube de la potasse à 30 %. Dans l'autre ouverture est fixé un tuyau d'aspiration avec soupape arrivant jusqu'au fond de l'alambic. Ce tuyau est rempli

Digitized by Google

d'eau. On verse dans l'alambic sur 20 à 30 grammes de zinc granule un demi-litre de soude à 2 ou 4 %, et on le chauffe sur un bain d'eau — quelquefois trente à trente-six heures s'il y a beaucoup d'azotite et d'azotate, — jusqu'à ce que l'épreuve ait démontré l'absence de l'acide azoteux.

La quantité de zinc contenue dans les solutions ainsi préparées ne gêne pas les réactions. Si l'on cherche à reconnaitre l'acide azoteux en présence de l'acide azotique, on neutralise ordinairement la solution acidulée pendant la destruction de l'acide azoteux moyennant de pareilles solutions de soude contenant du zincate de sodium. On peut se servir de la bouteille employée à la réduction ou d'une autre bouteille bouchée de cette manière pour conserver la solution. Je conseille encore de l'isoler de l'air par une couche de pétrole. Une solution contenant moins de soude peut être conservée dans une bouteille bouchée à l'émeri et plongée dans l'eau avec l'orifice renversé. Avant de boucher la bouteille et après, il faudra laver l'orifice; autrement la solution alcaline attachée à cet orifice donnera bientôt un contenu d'azotite à l'eau isolante, et pourra ainsi changer la solution par le contact de l'orifice mouillé de cette eau.

Je prépare la solution de carbonate de sodium débarrassée de l'azotite et de l'azotate de l'hydrocarbonate de sodium par la réduction avec le zinc.

D'ailleurs, la poudre de zinc y suffit aussi, et si l'on n'est pas pressé pour la solution, la réduction se fait à froid aussi au bout de quelques semaines.

4. Se forme-t-il de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion vive, ou bien sont-ce les oxydes supérieurs de l'azote qui se forment alors qu'on peut constater avec les réactions de l'acide azoteux et azotique.

I. A la fin du siècle passé, plusieurs savants célèbres de France * et d'Angleterre ont démontré, qu'il se forme de l'acide azotique pendant la combustion de l'hydrogène. Saussure ** étudia

* Kopp, Geschichte d. Chemie, t. 3, p. 277.

** Annal. de Chimie, t. 71, p. 283.

Digitized by Google

aussi cette question et déclara qu'il ne se forme de l'acide azotique que lorsque l'hydrogène mêlé à l'air vient brûler dans un excés d'oxygène. KOLBE [1] assure aussi la formation de l'acide azotique pendant la combustion de l'hydrogène; de même M. A. W. HOFMANN [2] observa encore que dans l'alambic employé à la combustion il s'est dégagé une vapeur brune rougeâtre qui avait l'odeur de l'acide azoteux.

BENCE JOHNES [3] trouva également de l'acide azotique comme produit secondaire à la combustion de l'hydrogène, de l'alcool, de la bougie de cire, du carbone et de l'oxyde de carbone.

BÖTTGER [4] et SCHÖNBEIN [5] trouvent de l'acide azoteux parmi les produits de la combustion. Cette observation de SCHÖNBEIN mérite spécialement l'attention, car il affirma, en 1844, dans son essai *(Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege)* [6] qu'il se forme de l'ozone pendant la combustion vive. Si SCHÖNBEIN avait tâché d'accorder ces deux assertions (qu'il se forme de l'ozone à la combustion et plus tard qu'il se forme de l'azotite d'ammonium) la question de savoir s'il se forme bien ou s'il peut se former de l'ozone pendant la combustion vive aurait été dès longtemps vidée.

MM. DE THAN,[7] LOEW [8] et J. SCHNAUSS [9] constatent de l'ozone pour produit secondaire à la combustion vive. M. RADULOCOITSCH [10] obtient de l'ozone et des azotites par la combustion de la cire, de la stéarine, de la magnésie (?) et du pétrole.

En 1879, M. C.-F. KINGZETT [11] arrive à la conclusion qu'il se forme du peroxyde d'hydrogène pendant la combustiou lente du phosphore, et M. LEEDS [12] affirme que s'il brûle à froid, exposé à

---

[1] Annal. de Chimie. n. Pharm., t. 59, p. 208.
[2] Berl. Bericht, 1870, p. 658.
[3] Phil. Transact., 1851, t. 2, p. 399.
[4] Jahresb. über die Fortschr. d. Chemie, 1861, p. 153.
[5] Journ. f. pr. Chemie, t. 86, p. 129.
[6] BERZELIUS Jahresbericht, 1846, p. 100.
[7] Journ. f. pr. Chemie (2), t. 1, p. 815.
[8] Chem. Centr., 1870, p. 113.
[9] Jahresbericht, 1870, p. 221.
[10] Berl. Bericht, 1874 et suiv., p. 1454.
[11] Chem. news, t. 40, p. 96.
[12] Ibid., t. 49, p. 237.

Digitized by Google

l'air, on trouve de l'azotite d'ammonium et aussi du peroxyde d'hydrogène.

En 1875, TRAUBE [1] publie que si l'oxyde de carbone ou l'hydrogène brûlent dans l'oxygène humide, parmi les produits de la combustion se trouve aussi du peroxyde d'hydrogène.

M. STRUVE [2] est d'une opinion tout à fait différente. Il trouva de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et de l'azotite d'ammonium à la combustion de l'hydrogène. D. J. BOCHE [3] exprime un avis semblable, bien qu'avec moins de franchise, en affirmant possible la production de l'ozone, de l'acide azoteux ou du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion lente du phosphore, et répétant les expériences de MM. DE THAN, LOEW et KOLBE, il conclut qu'à la combustion vive il peut résulter de l'ozone, éventuellement de l'antozone ou du peroxyde d'hydrogène et de l'acide azoteux.

Il résulte de ce court aperçu, qu'on connaît tant d'opinions différentes sur les produits secondaires qui accompagnent la combustion vive et la combustion lente du phosphore, qu'il n'y a peut-être pas de changement d'état en chimie sur les produits desquels on ait publié plus de dissertations et des plus intéressantes. Ce fut justement cette circonstance qui me détermina à reconnaître l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'acide azoteux et azotique dans les produits des combustions des corps les plus différents.

II. Dans ma première note, j'ai discuté la sûreté et la sensibilité des réactions de l'acide azoteux et azotique; il reste à examiner les procédés employés à la reconnaissance de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène pour prouver la justesse de mes conclusions.

On reconnait l'ozone le plus vite et dans la plus grande dilution par son odeur. Ayant bon odorat, nous le reconnaissons même dans une dilution de 1 : 500000. Tout réactif est moins sensible à cet égard. La solution d'iodure de potassium amidonnée (avec 1 % d'iodure de potassium) dans une dilution de 1 : 262000 de son poids, d'après Houzeau, et de 1 : 340000 de son volume,

[1] Berl. Bericht, 1885, p. 1891—1894.
[2] Jahresbericht über die Fortschr. d. Chemie. 1870, p. 199—207.
[3] Berl. Bericht, 1873, p. 439.

Digitized by Google

d'après mes expériences, peut démontrer la présence de l'ozone au bout de quatre à cinq minutes.

Le papier imprégné de protoxyde de *thallium* de 1 % n'agit pas dans une telle dilution. Ce papier commence à changer la couleur en brun à une dilution de 1 : 204000, au bout de vingt à vingt-cinq minutes. Comme le protoxyde de *thallium* n'est pas débarrassé de l'azotite, il se peut que la transformation du protoxyde de *thallium* dure plus longtemps que celle de l'iodure de potassium amidonné, justement par cette raison.

Le défaut de ces deux réactifs est qu'ils sont susceptibles d'être transformés par d'autres corps oxydants, outre l'ozone. Ainsi l'iode est isolé par la production de la combustion vive (le peroxyde d'hydrogène, l'acide azoteux) et par le chlore. Il faut aussi bien surveiller le chlore à la comhustion des carbonides contenant du chlore, car l'acide chlorhydrique qui se forme se dissocie à la surface de la flamme.*

Dans mes expériences, la formation d'acide chlorhydrique était constamment exclue ; du peroxyde d'hydrogène et de l'acide azoteux pouvaient cependant s'y former. Je n'ai pu employer par suite l'iodure de potassium amidonné pour la reconnaissance de l'ozone.

Le papier imprégné de protoxyde de *thallium* m'a donné de meilleures espérances. Par des expériences préalables, j'ai appris que ni la solution du peroxyde d'hydrogène, ni le peroxyde d'hydrogène volatilisé avec la vapeur d'eau ne transforment la couleur du papier imprégné de protoxyde de *thallium*. Des vapeurs de l'acide azoteux le brunissent ; mais si l'action est durable, la couleur brune disparaît par suite de la formation de l'azotate *thallique*. Mais s'il se trouve en présence de l'ozone et de l'acide azoteux ou bien des oxydes supérieurs de l'azote, et l'ozone est en excès, le peroxyde de *thallium* formé au moyen du protoxyde de *thallium* ne change pas sa couleur brune ou noire. Par ces propriétés, nous pouvons faire réagir avec sûreté par le papier de protoxyde de *thallium* sur l'ozone en présence des oxydes supérieurs de l'azote et du peroxyde d'hydrogène.

Il est à remarquer que, dans une solution étendue, le peroxyde d'hydrogène se maintient en présence de l'ozone ; par contre, le

* Math. u. Naturw. Berichte aus Ungarn., t. VI, p. 419.

Digitized by Google

peroxyde d'hydrogène en excès détruit l'ozone. Il s'ensuit que ces deux corps ne peuvent se trouver l'un en présence de l'autre, à moins que l'ozone ne soit en excès.

Nous avons essayé le papier de tournesol de HOUZEAU * (coloré en rouge) et imprégné d'iodure de potassium comme le réactif spécial de l'ozone. La couleur rouge de ce papier sera plus ou moins bleuie par l'hydroxyde de potassium formé sous l'action de l'ozone. On pourrait beaucoup se fier au papier réactif de HOUZEAU si la solution d'iode étendue, surtout en contenant déjà un peu d'acide iodhydrique, ne bleuissait pas ce papier rouge. La transformation de couleur n'est donc pas une qualité exclusive de l'ozone, puisqu'elle peut être provoquée par le chlore dilué, par le peroxyde d'hydrogène, par le peroxyde d'azote contenant de l'air. D'où il suit que la reconnaissance de la présence de l'ozone par le papier de HOUZEAU n'est pas plus sûre que celle opérée par le papier de SCHÖNBEIN imprégné d'iodure de potassium contenant de l'amidon.

Outre le protoxyde de thallium, la solution étendue de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine obtenue par la réaction de GRIESS est aussi un réactif sûr de l'ozone. En effet, si l'ozone agit sur elle assez longtemps sous la lumière diffuse, sa couleur rouge tourne en jaune, et elle ne peut être rétablie ni par l'acide sulfanilique dissoute dans l'acide acétique, ni par la naphtylamine dissoute dans l'acide acétique. Cette réaction est assurée même s'il se trouve en présence de l'ozone une petite quantité d'acide azoteux. Mais si ce corps est en excès, surtout si l'on a employé en excès l'acide sulfanilique et la naphtylamine à la préparation de l'amido-azo-colorant, il se présente le même fait que j'ai décrit à propos de l'action de l'acide azoteux sur la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine, c'est-à-dire qu'il se forme des solutions diazoïques par l'action de l'acide azoteux, qui produisent de nouveau la couleur rouge avec la naphtylamine.

Les réactifs employés généralement pour reconnaître la présence du peroxyde d'hydrogène sont: 1° l'iodure de potassium contenant de l'amidon; 2° l'acide chromique en présence de l'éther;

* FEHLING, Handwörterbuch d. Chemie, t. 4, p. 1013.

Digitized by Google

3° le permanganate de potassium acidulé par l'acide sulfurique; 4° le bioxide de titane (l'acide titanique) dissous dans l'acide sulfurique concentré.

SCHÖNE * apprécie parmi ces réactifs surtout l'iodure de potassium amidonné avec l'intervention du sulfate de protoxyde de fer étendu. Cette réaction est vraiment très sensible; on a une réaction bien franche sur un demi-millionième de peroxyde d'hydrogène dans l'eau, et qui durait quelquefois 30—45 minutes.

J'ai obtenu même $^1/_5$ millionième pour limite de la sensibilité. Mais puisque je n'ai jamais observé une telle sensibilité avec des solutions fraîchement préparées, j'attribue l'augmentation de cette sensibilité plutôt à l'action de l'acide azoteux contenu dans l'air qu'à la nature incertaine du peroxyde d'hydrogène. La valeur de ce réactif est considérablement réduite par ce fait qu'en isolant l'acide azoteux de la solution titrée d'azotite de potassium par quelques gouttes d'acide sulfurique de 2 %, et y versant de l'iodure de potassium contenant de l'amidon, enfin en y ajoutant une goutte de protoxyde de sulfate de fer étendu et en l'agitant, on pourra constater tout aussi bien une 6 millionième partie de l'hydrate d'acide azoteux avec la demi-millionième partie du peroxyde d'hydrogène.

L'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide chromique est très simple et offre une réaction magnifique pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, si l'éther ne peut agir sur l'acide chromique de la même manière que le peroxyde d'hydrogène.

Il est également essentiel pour la réaction qu'on ne se serve pas d'une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré. J'emploie du bichromate de potassium de $^1/_{10^e}$ %. Cette réaction a le désavantage qu'on ne peut s'en servir en une dilution moindre que 1 : 8500. L'ozone continue aussi l'oxydation de l'acide chromique. Il est vrai qu'on n'emploie l'acide chromique et l'éther que pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène en dissolution, lorsque, ne sentant pas l'odeur de l'ozone et par suite

* SCHÖNE (Bericht, 1874, p. 1695) parle de $^1/_{20}$ millionième; quant à moi, je n'ai pu avoir moins de $^1/_2$ millionième. WILM et HANRIOT, dans le Traité de Chimie, t. 1, p. 260, publient ce même chiffre comme limite de la sensibilité.

Digitized by Google

excluant la possibilité de sa présence, on est pourtant laissé en doute.

La solution de permanganate de potassium acidulé avec l'acide sulfurique est un réactif incertain pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, car elle se décolore sous l'action de l'acide azoteux aussi bien que sous celle du peroxyde d'hydrogène.

Le bioxyde de titane, dissous dans l'acide sulfurique concentré, est un réactif sûr, mais peu sensible du peroxyde d'hydrogène. La sensibilité dépend de la manière d'effectuer la réaction. Si nous mélangeons le liquide destiné à démontrer la présence du peroxyde d'hydrogène avec la solution du bioxide de titane, il apparaît une coloration plus ou moins foncée de jaune d'orange. Mais cette coloration, opérant avec des solutions trop diluées, est à peine reconnaissable, puisque la solution de bioxyde de titane elle-même a une faible teinte jaune brunâtre.

Je prépare la solution de bioxyde de titane de la manière suivante : je dissous 1 gramme de bioxyde de titane dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré et chauffé. Si pendant le chauffage la solution devient trouble, après l'avoir refroidie, je verse cette solution goutte à goutte dans 20 centimètres cubes d'eau, et par l'agitation elle redevient parfaitement claire.

On procède à la réaction en introduisant dans un tube étroit 2 à 3 centimètres cubes de solution de bioxyde de titane et en coulant au-dessus avec précaution 1 à 5 centimètres cubes de solution de peroxyde d'hydrogène, selon qu'elle est plus ou moins concentrée. La couche supérieure contenant le peroxyde d'hydrogène devient jaune d'orange plus ou moins foncé, selon la densité de la solution. Il sera bon de remuer la couche supérieure sans la mélanger cependant avec l'inférieure. La coloration plus foncée des points de contact rend la couche supérieure également plus foncée. Par ce réactif, le peroxyde d'hydrogène dilué à 1 : 90 millième est franchement reconnaissable. La solution de bioxyde de titane, bien qu'elle soit vingt fois moins sensible que l'iodure de potassium contenant de l'amidon, a l'avantage pourtant de ne pas s'altérer sous l'action de l'acide azoteux et de l'eau ozonisée, et par suite elle est un réactif parfaitement sûr du peroxyde d'hydrogène, même en présence de ces corps, jusqu'à la dilution de 1 : 90 millième.

Digitized by Google

Le colorant amido-azoïque obtenu par la réaction de GRIESS ne peut servir de réactif pour le peroxyde d'hydrogène, car, comme je l'ai démontré au deuxième article, il ne peut être décoloré par le peroxyde d'hydrogène même exposé à l'influence immédiate des rayons du soleil, à moins que l'action ne se prolonge considérablement.

J'ai essayé de me servir du papier de WURSTER, imprégné de tétra-et de diméthyl-phénylènediamine. Je les ai trouvés très sensibles; mais comme la diphénylamine, ces papiers s'altèrent aussi sous l'action de tous les corps oxydants. Ils ne peuvent servir à une expérience de contrôle non plus, car venant d'être humectés, ils se colorent en quelques secondes même sous les rayons du soleil.

M'étant parfaitement assuré que l'on peut employer avec toute certitude le papier imprégné de protoxyde de thallium et la solution de benzinesulfo-acide-azo-α-naphtylamine, comme des réactifs de l'ozone; puis le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique concentré comme les réactifs du peroxyde d'hydrogène au moins entre les limites de leur sensibilité; ayant appris ensuite par les expériences mentionnées que l'acide azoteux et les oxydes supérieurs de l'azote se maintiennent pour certain temps en présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans une solution neutre ou alcaline, j'ai procédé à l'étude des produits de la combustion vive.

Dans mes expériences, j'ai surveillé les produits oxydants qui se formaient pendant la combustion de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane, du gaz d'éclairage, de l'alcool, de l'éther, du pétrole, de la benzine, de la bougie stéarine, du magnésium, du zinc, de la limaille de fer, du soufre et du phosphore. J'ai examiné ensuite la fumée sortant des fourneaux chauffés avec bois et avec coke, l'air entourant l'arc voltaïque et les produits formés pendant la combustion lente du phosphore.

Avant tout je voulus établir la formation de l'ozone. Il était superflu de chercher l'ozone pendant la combustion vive du soufre et du phosphore. Le bioxyde du soufre et le trioxyde de phosphore obtenus par la combustion du phosphore et facilement réductibles empêchent la formation de l'ozone.

Puisque le coefficient d'absorption de l'ozone dans l'eau est minime, l'eau produite pendant la combustion de celle sublimée

Digitized by Google

des produits de la combustion ne pouvait pas être employée à la reconnaissance de l'ozone, et j'ai dû me servir de l'air mêlé aux produits de la combustion ou bien de l'oxygène.

J'ai essayé de brûler les différents gaz avec une mèche, et les carbonides combustibles en un alambic de 5 litres de capacité et avec trois orifices, dont l'inférieur, tourné en bas et exactement bouché, portait la flamme. L'un des orifices latéraux laissait entrer l'air pur par un tuyau, et par l'autre j'ai introduit les substances combustibles sur la surface de l'eau et en les faisant passer par les divers réactifs. On pouvait brûler de cette manière de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du gaz d'éclairage, de l'hydrogène saturé de la vapeur d'éther pendant la durée de 10 à 15 secondes; mais alors la flamme de chaque corps s'est éteinte, car on ne pouvait rétablir la proportion voulue entre la quantité de l'oxygène employée et introduite. L'éloignement des combustibles n'y a rien remédié. D'ailleurs, comme la combustion s'effectuait par ce procédé, ou sous une pression, ou dans l'air raréfié, j'ai abandonné l'expérience de la combustion dans un espace clos par les raisons que: 1° qu'il y a une telle différence entre l'air mêlé aux produits de la combustion et entre l'air ordinaire que l'emploi de l'air pur n'est pas motivé; 2° on ne pouvait brûler ainsi le gaz des marais et la benzine, pas même un seul instant. Je changeai de procédé et je couvris la flamme avec un tuyau de verre de 22 centimètres de longueur et de 36 millimètres de diamètre, ayant à l'extrémité supérieure un tube de 12 millimètres de diamètre par lequel j'ai fait passer les combustibles gazeux. J'ai recueilli les produits de la combustion pour pouvoir déterminer l'odeur.

Les réactifs étaient: 1° 10 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonnée; 2° papier imprégné de protoxyde de thallium; 3° papier de tournesol rouge mi-ioduré; 4° 10 centimètres cubes de solution de colorant amido-azoïque préparée au moyen de l'azotite de potassium correspondant à $^2/_{1000}$ milligrammes d'acide azoteux. Les solutions se trouvaient dans un appareil d'absorption de WINKLER, et les papiers tournesol dans un tube de verre.

J'ai introduit les bandes de papier pliées dans le tube pour qu'une partie au moins en soit exposée au passage du gaz et pour

Digitized by Google

avoir une comparaison; outre le papier rouge imprégné d'iodure de potassium, j'y ai mis encore un autre papier tournesol mouillé d'eau. Pour jonction je n'ai employé que des bouchons de verre ou de liège quelquefois. Devant le papier imprégné de protoxyde de thallium et d'iodure de potassium, se trouvait toujours un appareil de WINKLER pour que la vapeur d'eau s'y condense paisiblement et ne dilue pas les réactifs sur le papier.

Voici les résultats:

1° Les produits de combustion recueillis n'avaient jamais l'odeur de l'ozone;

2° Le gaz de l'éclairage et le produit des gaz susmentionnés (excepté celui de la benzine) bleuissait la dissolution d'iodure de potassium amidonnée en 2—6 minutes. Il y avait du bioxyde de soufre parmi les produits du gaz de l'éclairage et de la benzine, et c'était la cause pour laquelle l'iode déjà isolé n'a pas agi. On ne peut pas brûler la benzine mêlée à l'air sans qu'il ne se forme une flamme fuligineuse. En mêlant de l'oxygène à l'air, la flamme est belle et éblouissante. Mais c'est avec la lampe de SCHOTH qu'on la brûle le mieux, la benzine y étant mêlée à l'air avant la combustion;

3° Le papier de protoxyde de thallium ne s'est pas même coloré dans un espace de 2—3 heures;

4° Le papier de tournesol rouge mi-ioduré fut plus ou moins bleui en 5 à 10 minutes avec le produit de chaque flamme, à l'exception de celle du gaz d'éclairage et de la benzine. Cette transformation fut vivement activée et rendue plus intense par l'intervention de l'air recueilli de dessous la flamme, de l'hydrogène, de l'alcool et de la lampe au pétrole;

5° Le colorant de la solution amido-azoïque s'est transformé en rouge plus foncé en 2—3 minutes, et cette coloration a continué. Les solutions devinrent jaunes dans l'espace de 15—60 minutes, à l'exception de celles des gaz de combustion.

La réaction avec les gaz de combustion ne s'achevait pas dans une grande dilution, même après des heures entières. La solution jaune, sous l'action de la naphtylamine, est redevenue rouge. Cette dernière réaction, comme j'avais observé, n'est obtenue que par l'excès de l'acide azoteux, *et par suite le colorant amido-azoïque,*

Digitized by Google

employé à la reconnaissance de l'ozone, a prouvé indirectemeut que dans les cas étudiés il s'est formé de l'acide azoteux et non pas de l'ozone.

III. Puisque dans l'air mêlé aux produits de la combustion on ne sentait pas l'odeur de l'ozone, mais bien des odeurs empyreumatiques, — puisque le papier imprégné de protoxyde de thallium n'a pas changé de couleur, et la coloration rouge du colorant amido-azoïque devenait plus intense d'abord, et s'est changée seulement plus tard en jaune transformable cependant en rouge avec la naphtylamine, — on doit en conclure qu'*il ne se forme pas de l'ozone par la combustion vive,* mais que la transformation du colorant amido-azoïque *prouve directement la formation de l'acide azoteux.* Cependant il y a encore deux réactions, le changement en bleu de la solution d'iodure de potassium amidonnée et du papier rouge tournesol mi-iodurée, lesquelles pourraient aussi bien prouver la présence du peroxyde d'hydrogène que celle de l'acide azoteux, ou bien de tous les deux à la fois.

On ne peut se servir de la solution d'iodure de potassium pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, ni du papier rouge d'iodure de potassium pour savoir si l'action a été provoquée par le peroxyde d'hydrogène. Par suite la présence du peroxyde d'hydrogène doit être prouvée par d'autres réactions. Par contre, si la transformation en bleu de ces réactifs fut causée par l'acide azoteux aussi, on pourra chercher de l'acide azoteux aussi dans la solution d'iodure de potassium et sur le papier de tournesol rouge mi-ioduré.

En effet, si l'iode est isolé par l'acide azoteux, il se produit un équivalent d'azotite de potassium, et nous pourrons parfaitement reconnaître l'azotite avec les réactifs de Griess en présence de l'iodure de potassium et de l'amidon ioduré. On chauffera d'abord la solution bleue mélangée avec de l'acide sulfanilique dissous en un peu d'acide acétique, et quand la couleur de l'amidon ioduré aura disparu, on y ajoutera la solution de naphtylamine: s'il y avait de l'azotite, on obtiendra une solution rose plus ou moins foncée, selon la quantité de l'azotite. La solution une fois refroidie, le bleu de l'amidon ioduré et la couleur rose du colorant amido-azoïque deviennent violets.

On surveillera de la même manière le papier tournesol bleui,

Digitized by Google

ayant soin de ne pas employer sur le papier de peu de surface trop d'eau et de n'employer que peu de réactif pour que la solution ne devienne pas diluée. Enfin si la solution était déjà jaune rougeâtre, après la recherche faite pour l'acide azoteux, surtout si l'action était trop faible, on essayera avec quelques gouttes de solution d'acide sulfureux de faire disparaître la couleur de la solution. Si la coloration a été produite par le colorant amido-azoïque, elle ne sera pas détruite par l'acide sulfureux. Dans ces expériences faites toutes les fois que la solution d'iodure de potassium amidonné ou le papier HOUZEAU s'est bleui, j'ai constaté, avec les réactifs de GRIESS, la présence de l'*acide azoteux*.

IV. N'ayant pas trouvé d'ozone parmi les produits de la combustion vive, j'ai étudié la combustion lente du phosphore.

Dans un flacon WOULF de trois litres à trois ouvertures, j'ai placé douze morceaux de phosphore nouvellement fondu et roulé en lingot. Après avoir rempli d'eau distillée le flacon, j'ai fait sortir cette eau par le tuyau fixé dans le goulot du milieu en faisant entrer à sa place de l'air nettoyé par le tube entrant dans un des goulots latéraux et passant par l'appareil laveur. J'ai laissé pourtant dans le flacon assez d'eau pour que les morceaux de phosphore en soient couverts aux deux tiers environ.

Le flacon de WOULF communiquait avec la série des appareils suivants: deux tubes de PELIGOT, un appareil d'absorption de WINKLER, un tube droit, un autre appareil de WINKLER et l'appareil aspirant. Le premier tube de PELIGOT communiquant directement avec le flacon contenait 1 centimètre cube d'eau pure, le second en contenait 25 centimètres cubes; l'appareil était rempli de 20 centimètres cubes de solution étendue de colorant amido-azoïque; dans le tube droit était placé le papier imprégné de protoxyde de thallium; enfin dans le second appareil de WINKLER (précédant l'appareil aspirant) étaient placés 25 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonné à 1 %.

A peine le phosphore était-il en contact avec l'air lavé que le flacon se remplit aussitôt d'une nuée épaisse, blanche et non transparente. Quatre minutes après le colorant amido-azoïque commença à se décolorer; encore une minute et le papier de protoxyde de thallium se brunissait aussi; et encore douze minutes après la

Digitized by Google

solution d'iodure de potassium amidonnée s'est tout à fait bleuie. En faisant passer 3200 centimètres cubes d'air par l'appareil, le colorant amido-azoïque devint jaune, et on n'a pu changer la couleur rouge avec la naphtylamine, ce qui veut dire que *la transformation de couleur ne pouvait être produite que par l'ozone, puisque cette transformation a eu lieu sous lumière diffuse et en peu de temps.* Le papier imprégné de protoxyde de thallium se changea en brun foncé à la fin de l'expérience. Il résulte donc clairement de cette réaction qu'il se forme de l'ozone pendant la combustion lente du phosphore. J'ai employé l'eau des tubes de PELIGOT pour reconnaître, entre les autres produits oxydants, le peroxyde d'hydrogène aussi, mais je ne l'ai pas trouvé dans ces tubes; par contre, l'eau entourant les lingots de phosphore donnait une réaction précise avec le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique concentré. — Cette expérience approuve en partie KINGZETT, qui a constaté la formation du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion lente du phosphore.

V. J'examinerai ensuite s'il se forme du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion vive? J'ai répété avant tout quelques-unes des expériences de TRAUBE, qui m'ont fourni des renseignements intéressants à cet égard. Les énoncés de TRAUBE, d'après lesquels l'oxyde de carbone ne brûle pas dans l'air séché sur l'acide sulfurique, mais bien dans l'air humide; que si l'on porte en contact la surface d'eau avec l'oxyde de carbone ou avec la flamme de l'hydrogène, l'eau contiendra du peroxyde d'hydrogène, sont absolument justes. Cependant si je brûlais l'oxyde de carbone dans un alambic rempli d'air humide et en mêlant les produits de la combustion avec 3 à 4 centimètres cubes d'eau et en les agitant, j'ai trouvé quelquefois dans l'eau et dans celle formée par la combustion de l'hydrogène du peroxyde d'hydrogène, et d'autrefois pas du tout. La raison en est que le peroxyde d'hydrogène ne se présente que lorsque l'oxyde de carbone ou la flamme de l'hydrogène peut venir en contact avec l'eau des parois de l'alambic. Mais si l'on a soin que la flamme reste petite et se maintienne constamment au centre de l'alambic, alors il n'y a pas de formation de peroxyde d'hydrogène.

Ces études m'ont tracé la voie que je devais suivre dans mes expériences futures. J'ai voulu savoir avant tout si les différents

Digitized by Google

gaz et vapeurs combustibles provoquent ou non la formation du peroxyde d'hydrogène étant en contact avec l'eau? Ensuite si, en faisant brûler des carbonides contenant de l'hydrogène et en recueillant l'eau des produits de combustion dans un lieu éloigné de l'opération, cette eau contiendra du peroxyde d'hydrogène ou non? Enfin, en brûlant l'oxyde de carbone à l'air et en faisant passer le produit mêlé à l'air à travers 5 centimètres cubes d'eau, ou en faisant passer de la même manière du gaz de combustion, — l'eau absorbera-t-elle du peroxyde d'hydrogène ou non?

Pour résoudre la première question, j'ai brûlé de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane, du gaz d'éclairage, de l'alcool, de l'éther, du pétrole, des bougies de stéarine et de la benzine. J'ai brûlé l'oxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et le gaz d'éclairage à leur sortie d'un tuyau recourbé en bas de 1,5 millimètres de diamètre; la benzine avec une lampe de Schoth, et l'alcool avec la lampe à souder en dirigeant la flamme dans l'eau. J'ai dirigé la flamme de la bougie avec le chalumeau. J'ai saturé l'eau de peroxyde d'hydrogène en 2 ou 3 minutes avec chaque flamme en exceptant celle du gaz d'éclairage et de la benzine. Je n'ai pas réussi avec ces deux corps à cause de leur teneur en soufre. Mais en brûlant le gaz d'éclairage avec un chalumeau à bouche ou la benzine mêlée à l'hydrogène avec le chalumeau à main et en dirigeant ces flammes dans l'eau, elle devenait saturée de peroxyde d'hydrogène. La différence entre ces deux réactions trouve peut-être son explication dans le fait que, dans cette dernière réaction, on a pu produire proportionnellement plus de peroxyde d'hydrogène que ce qui aurait suffi pour oxyder l'acide sulfureux. — On peut attribuer ensuite le résultat plus favorable d'une part à l'oxygène contenu dans l'air qu'on y a mêlé préalablement, d'autre part à la température plus élevée de la flamme. J'ai observé en effet qu'avec le chalumeau à main j'ai toujours mieux réussi pour tous les gaz employés. L'éther que j'ai brûlé en le coulant sur l'eau d'une capsule de porcelaine donnait de bons résultats. Essayant ainsi la benzine purifiée, je n'ai pu constater la présence du peroxyde d'hydrogène qu'en brûlant plusieurs fois la benzine sur la surface de l'eau.

A l'égard de la seconde question, j'ai condensé l'eau des pro-

Digitized by Google

duits des corps mentionnés dans le tube absorbant refroidi de WINCKLER. *Je n'ai jamais trouvé de peroxyde d'hydrogène dans l'eau.* Le charbon de bois brûlé dans un courant d'air ou d'oxygène laissait l'eau, que j'ai recueillie dans un réservoir refroidi, tout à fait dépourvue de peroxyde d'hydrogène.

Quant à la troisième question, j'ai fait passer à travers 5 centimètres cubes d'eau pure 2,5 litres de produit de combustion de l'oxyde de carbone, et dans une autre expérience 60 litres de gaz de combustion à travers la même quantité d'eau pure. J'obtins un résultat négatif dans les deux cas.

Je crois nécessaire de faire observer à l'égard de mon procédé pour la reconnaissance du peroxyde d'hydrogène que, dans les cas où j'ai trouvé du peroxyde d'hydrogène, il y avait aussi de l'acide azoteux et azotique, et, par conséquent, je n'ai pas pu me servir de l'iodure de potassium et du permanganate de potassium, réactifs employés par Traube.

TRAUBE observe qu'il obtint une réaction sur le peroxyde d'hydrogène avec l'acide chromique et avec l'éther aussi. Quant à moi, je n'ai pas reconnu dans l'eau touchée par la flamme la présence du peroxyde d'hydrogène opérant avec de l'éther purifié, avec le bichromate de potassium de $^1/_{10}$% et avec l'acide sulfurique de 10%, pas même alors que j'ai trouvé des colorations jaunes remarquables avec le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique. Ceci veut dire qu'en donnant avec la flamme à l'eau le contenu de peroxyde d'hydrogène, ce contenu ne montait pas à 1 : 8500.

VI. Je me suis proposé d'examiner s'il se forme des oxydes supérieurs de l'azote pendant la combustion vive et, dans le cas affirmatif, si l'union dépend de la température de la combustion.

J'ai dit plus haut que j'ai toujours trouvé de l'acide azoteux et azotique aussi avec le peroxyde d'hydrogène. Mes expériences ont prouvé que si la flamme touche l'eau ou s'il se condense de l'eau des produits de la combustion, ou bien encore si l'on fait passer les produits de la combustion à travers l'eau, la réaction de l'acide azoteux est beaucoup plus faible qu'elle n'est pas lorsque les produits de la combustion traversent la solution alcaline étendue. Il suffit d'ajouter à l'eau 2‰ de soude pour rendre beaucoup plus énergique la réaction, et la solution très faiblement acidulée absorbe

Digitized by Google

à peine quelque chose de l'oxyde supérieur de l'azote. J'ai donc fait réagir à part sur l'acide azoteux et azotique tous les corps que j'employais pour reconnaitre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène; c'est de la sorte que j'ai toujours fait traverser une solution de soude à 2‰ privée d'azotite et d'azotate par les produits de la combustion. — Trois minutes suffisent parfaitement pour obtenir une réaction intense sur l'acide azoteux, mais l'acide azotique n'est pas reconnaissable dans une solution formée en si peu de temps. On a absolument besoin de quinze à vingt minutes de combustion de tous les corps, on peut dire, pour que la réaction de l'acide azotique soit également sensible. Cependant, dans l'air entourant l'arc voltaïque après dix minutes de traversée, la réaction de l'acide azotique fut suffisamment vive.* J'eus les réactions les plus faibles avec les gaz de combustion, ce qui est expliqué par le fait que les produits de la combustion s'étaient mêlés à beaucoup d'air dans le gaz de combustion. Par contre, la réaction était très intense dans une solution de soude saturée des produits formés par la combustion du charbon de bois dans l'oxygène, comme on a pu attendre après les expériences anciennes de l'analyse des carbonides contenant de l'azote.

Puisque, dans les cas mentionnés dont je ne pouvais attribuer la formation qu'à la combinaison de l'azote et de l'oxygène par la chaleur dégagée pendant la combustion, je voyais se poser la question, à savoir *s'il se formait des oxydes supérieurs de l'azote par la combustion sans flamme des corps solides?*

A cet effet, j'ai brûlé, dans un tube avec de l'air purifié et de l'oxygène, du magnésium, du fer réduit par l'hydrogène, du zinc, tous ces métaux épurés de l'azotite se trouvant à la surface, et j'ai examiné le courant de l'air et de l'oxygène pour savoir s'ils donnent ou non à la solution de soude des produits qui soient sensibles à la réaction de l'acide azoteux. L'épuration de ces métaux est absolument nécessaire, car en les prenant tels qu'ils se trouvent dans le commerce et les agitant dans l'eau bouillante, cette eau, recueillie et examinée avec les réactifs de Griess, offrira une réaction intense

* J. Dewar, en 1880, ne reconnait dans l'arc voltaïque que de l'acide azoteux. (Jahresb. 1880, p. 200.)

Digitized by Google

de l'acide azoteux. Des expériences faites avec les métaux susmentionnés, il résulte qu'ayant été brûlés même dans un courant d'air, cet air qui les aura traversés contiendra un ou plusieurs oxydes supérienrs de l'azote. La réaction sera cependant plus intense si on les brûle dans l'oxygène contenant peu d'air, et elle sera la plus intense si l'on brûle du magnésium. L'eau contiendra les azotates des oxydes métalliques, et en plus grande proportion dans les produits formés dans l'air que de ceux formés dans l'oxygène. S'il n'a brûlé qu'une petite quantité de métal, on ne pourra pas constater l'azotate avec la diphénylamine dans les produits de combustion; mais on en prouvera la préseuce en brûlant environ 30 centigrammes de magnésium dans un alambic un peu plus grand, au fond duquel se trouve 25 centimètres cubes d'eau, puis en agitant fortement le produit avec l'eau et en le chauffant un peu. On examinera ensuite la solution filtrée avec le procédé réuni de Griess et de Piccini, pour constater la présence de l'acide azoteux et azotique.

On pourra se demander ici s'il y a quelque connexion entre la formation des oxydes supérieurs de l'azote et la température de la combustion. Pour le moment, je ne pourrais y répondre définitivement; mais il résulte déjà de mes expériences faites qu'avec l'accroissement de la température de la combustion augmente la quantité des oxydes supérieurs de l'azote. Ne m'étant pas occupé jusqu'ici de la détermination précise de la quantité des produits de la combustion, je me réserve pour plus tard d'exposer cette connexion dans une forme exacte et démontrée par des expériences.

Il se présente un cas assez étrange en brûlant du soufre ou du phosphore dans l'air dans un alambic de 4 ou 5 litres. On verse préalablement 25 centimètres cubes d'eau dans l'alambic et on y brûle peu à 3 ou 4 grammes de soufre ou du phosphore. En agitant l'eau aves les produits de la combuston, on n'y trouvera pas d'acide azoteux du tout ni directement d'acide azotique. Mais si l'on concentre les solutions à 2 ou 3 dixièmes de centimètre cube dans un vase clos et dans un courant d'air lavé dans le résidu, l'acide azotique sera déjà reconnaissable par la diphénylamine. Il est clair qu'à la combustion du soufre et du phospore il ne peut pas se former un corps oxydant tel que l'acide azoteux; mais il est compréhensible qu'à un moment de la combustion il se forme du peroxyde

Digitized by Google

de l'azote, lequel, avec l'eau, se tranforme au moins partiellement en acide azotique et se maintient tel, étant trop dilué pour s'oxyder.

VII. Je parlerai encore de quelques expériences. On comprend qu'en brûlant dans l'eudiomètre de l'hydrogène pur et sec mêlé à l'oxygène il peut se former du peroxyde d'hydrogène comme produit secondaire, et de l'ozone en brûlant de l'oxyde de carbone mêlé à l'oxygène. La première supposition est motivée par le fait que la flamme de l'hydrogène donne du peroxyde d'hydrogène à l'eau ; pour la seconde, on se figure que l'ozone se forme par la nouvelle disposition d'équilibre des atomes sous l'action de l'oxygène. Pour vérifier ces suppositions, j'ai exécuté deux séries d'expériences : dans la première. l'hydrogène ou l'oxyde de carbone était en excès, et dans la seconde l'oxygène. J'ai obtenu de l'hydrogène dans l'électrolyse de l'eau acidulée ; j'ai préparé l'oxyde de carbone avec l'acide formique concentré et l'acide sulfurique concentré et l'oxygène par le chlorate de potassium. Ne me contentant pas du séchage opéré préalablement, j'ai encore exposé les gaz pendant trois jours sur l'acide phosphorique dans un gazomètre à mercure. J'ai introduit les gaz dans l'eudiomètre avec le plus grand soin pour empêcher que l'air ne s'y mêle. Il n'est pas nécessaire d'énumérer les détails des expériences. On a opéré avec des gaz parfaitement purs. Dans chaque expérience, outre les produits principaux, c'est-à-dire outre l'eau ou le bioxyde de carbone, étaient toujours présents quelques autres produits secondaires oxydants ; ceci fut prouvé par la solution d'iodure de potassium amidonnée et par le papier de Wurster. Mais ce produit oxydant n'agissait ni sur le papier imprégné de protoxyde de thallium, ni ne provoquait une réaction, étant dilué de 1 centimètre cube d'eau et en présence de l'acide chromique et de l'éther, ou du bioxyde de titane dissous.

En d'autres termes, *on ne pouvait le prendre ni pour de l'ozone ni pour du peroxyde d'hydrogène.* Mais en agitant les produits après la détonation avec 5 centimètres cubes de soude pure, j'ai pu provoquer une réaction d'acide azoteux avec la solution de soude. J'ai employé aussi la solution colorée de l'iodure de potassium amidonné pour reconnaître l'acide azoteux, et la réaction a réussi dans ces cas également. Il faut considérer que je n'ai brûlé que 300 centimètres cubes de mélange de gaz en opérant succes-

Digitized by Google

sivement dans le même eudiomètre; je n'avais pas à ma disposition tant de produits secondaires pour pouvoir reconnaître commodément l'acide azotique aussi. Mais cela n'était pas non plus mon intention, car d'abord je savais par mes expériences que là où il se trouvait de l'acide azoteux, l'acide azotique ne manquait pas non plus, ensuite parce que les expériences de M. WEITH* prouvent également que si l'on brûle du gaz tonnant mêlé à l'air l'acide azotique accompagne la présence de l'acide azoteux.

Ces expériences m'ont appris encore que quel que soit dans l'eudiomètre le rapport de l'hydrogène à l'oxygène ou bien de l'oxyde de carbone à l'oxygène, il ne se formera ni de peroxyde d'hydrogène ni d'ozone, mais que l'azote s'oxyde en bioxyde ou en peroxyde par l'air contenu dans le gaz employé à l'expérience. On peut attribuer l'oxydation à ce fait. Je suis également convaincu du fait, mentionné d'ailleurs par plusieurs savants, que, s'il n'est pas tout à fait impossible, il est du moins très difficile de produire des gaz purs et débarrassés de l'azote ou, mieux encore, de l'air.

VIII. *Conclusions.* Je peux affirmer, en me basant sur les résultats obtenus par l'examen des produits secondaires de la combustion vive, qu'il n'y a pas de combustion vive où il se forme de l'ozone, de même qu'il n'y a pas de combustion vive exécutée avec de l'air épuré ou bien avec de l'oxygène mêlé à l'air, où l'on puisse constater la formation du peroxyde d'hydrogène sans la diminution de la température de la combustion au moyen de l'eau. Par contre, toute combustion vive, hormis celle qui forme des produits réducteurs, a pour suite infaillible la formation d'un ou de plusieurs oxydes supérieurs de l'azote, lesquels apparaitront, sous l'action de l'eau, sous la forme de l'acide azoteux ou azotique. S'il se forme des corps réducteurs à la combustion vive, comme cela arrive à la combustion du soufre et du phosphore, on ne trouvera pas d'acide azoteux, mais seulement des traces d'acide azotique.

Si l'on pense que l'ozone se décompose totalement au-dessus de 240° et le peroxyde d'hydrogène au faible rouge blanc, il n'est pas à admettre que ces corps se maintiennent dans une flamme. Les oxydes d'azote sont tout à fait différents. La chaleur de la combus-

* Bericht, 1889, Nr. 5, Ref., p. 169.

Digitized by Google

tion, comme une énergie, provoque l'union de l'azote avec l'oxygène, et il est à supposer que, même à 500°, il se sépare de la substance combustible une certaine quantité de peroxyde d'azote.*

Ceci produit avec de l'eau de l'hydrate d'acide azoteux et d'hydrate d'acide azotique, avec des alcalis, des azotites et des azotates. On trouvera une réaction intense sur l'azotite au bout de deux à trois minutes à chaque combustion vive, mais on ne peut pas constater la présence des azotates avec la diphénylamine dans les produits recueillis en si peu de temps. La différence pourrait trouver son explication dans le fait que la réaction de l'azotate, relativement à celle de l'azotite, est peu sensible; mais il n'exclut pas non plus la formation du peroxyde d'azote ou même du trioxyde d'azote autour de la flamme, lesquels peuvent s'en éloigner sous cette forme, ce qui augmente la formation de l'azotite. Et si l'on suppose la formation du bioxyde d'azote sur l'enveloppe extérieure de la flamme, soit par l'union directe de l'azote et de l'oxygène, soit par la décomposition, on devra admettre aussi celle du trioxyde d'azote, vu les expériences de M. Berthelot, qui prouvent que, dans un excès d'oxygène, le bioxyde d'azote forme d'abord un trioxyde et puis un peroxyde.

Il est très remarquable que par la combustion lente du phosphore il y a aussi du peroxyde d'hydrogène dans l'eau environnant le phosphore. Mais considérant qu'autour du phosphore la température n'est pas trop élevée, mais approchant de celle qui se développe lorsqu'on dirige dans l'eau la flamme d'un gaz mêlé à l'air, et que l'ozone agit sur l'eau presque au moment de la naissance; il est probable que ces circonstances sont assez favorables pour que l'eau s'oxyde en peroxyde d'hydrogène.

Une fois démontré que la combustion vive ne donne pas naissance à l'ozone ni au peroxyde d'hydrogène, mais qu'au contraire il s'y forme toujours un ou plusieurs oxydes de l'azote, desquels naissent de l'acide azoteux et de l'hydrate d'acide azotique, ou bien de l'azotite et de l'azotate, on se demande si l'oxyde ou les oxydes d'azote n'ont pas un rôle plus important dans la composition de l'air, dans l'économie des végétaux, comme on l'a cru jus-

* Berthelot, Jahresb., 1874, p. 221; Comptes rendus, p. 77—1448.

Digitized by Google

qu'ici, et si l'on a justement attribué ces réactions à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène contenus dans l'air, ou bien si ces réactions ne naissent pas entièrement ou en partie de l'acide azoteux? Je répondrai a ces questions importantes dans l'article suivant.

5. Y a-t-il de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air?

I. Depuis que SCHÖNBEIN a publié, dans son mémoire sur l'ozone, que l'odeur de l'air qu'on sent pendant les orages tire son origine de l'ozone,[1] il nous a été légué la tradition combattue quelquefois, mais non démentie, que l'ozone est un composant constant de l'air, et que, là où il manque, ce sont les circonstances locales qui l'occasionnent; et depuis que MEISSNER[2] a trouvé, en 1863, du peroxyde d'hydrogène dans l'air de la pluie accompagnée d'orage, SCHÖNBEIN et beaucoup d'autres chimistes prouvèrent la présence du peroxyde d'hydrogène dans l'air.

A. HOUZEAU[3] a surtout des études précieuses sur la teneur d'ozone de l'air, et il n'y a pas d'étude plus approfondie que celle de SCHÖNE[4] sur le peroxyde d'hydrogène contenu dans l'air.

Si les expériences sur lesquelles on a basé la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air étaient irréprochables, on devrait regarder comme vidée la question de savoir s'il y a ou non de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air. Mais tant que nos connaissances sur la formation des corps dans l'air et sur leur reconnaissance seront incertaines, il faudra retenir ce problème comme irrésolu.

On sait qu'on a considéré l'oxygène naissant comme l'origine de la formation de l'ozone, par la combustion vive et lente, aux décharges électriques dans l'air et à l'évaporation de l'eau. On croit encore que, par la combustion lente, il se forme du peroxyde d'hydrogène aussi, et qu'il s'en forme également au moyen de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque contenus dans l'air, et cela au détriment de l'ozone.

---

[1] POGGENDORFF, Ann. d. Phys. und Chem., 1848, t. 22, p. 631.
[2] Jahresber., 1860, p. 180—181.
[3] Annal. de Chim. et de Phys. (5), t. 27, p. 5.
[4] Bericht., 1874, t. 7, p. 1693.

Digitized by Google

Dans aucune de mes expériences de la combustion vive, je n'ai trouvé de l'ozone. Je n'ai réussi non plus à reconnaître la formation de l'ozone dans l'évaporation de l'eau de la pluie fine formée artificiellement. D'ailleurs, il est *a priori* impossible que l'oxydation lente s'opérant dans la nature soit accompagnée de la naissance de l'ozone, car il faudrait trouver alors la plus grande quantité d'ozone près du sol, ce qui s'opposerait aux expériences de HARTLEY et de SCOUTETTEN.* En faisant passer une étincelle électrique à travers l'air, c'est-à-dire en imitant l'éclair en petit, on trouve non pas de l'ozone, mais les oxydes supérieurs de l'azote, comme l'a publié déjà CAVENDISH et BÖTTGER** aussi en 1858.

Si l'on fait passer l'air pur par un tube de verre, pendant qu'on laisse décharger les pointes de platine soudées dans le verre, et si l'on fait passer cet air à la sortie du tube à travers une solution étendue de soude, on pourra reconnaître dans la solution, au bout de trois minutes, une quantité considérable d'acide azoteux, et, au bout de quinze minutes, de l'acide azotique aussi. Il est vrai que si l'on continue longtemps l'expérience et que l'eau sortante vienne en contact avec le papier imprégné de protoxyde de thallium, au bout de quarante-cinq à cinquante minutes, ce papier brunira aussi, ce qui indiquerait la présence de l'ozone; mais considérant que cette coloration brune disparaît entièrement quelque peu après, on devra exclure la présense de l'ozone. Cette réaction est analogue à celle qu'on observe en tenant le papier imprégné de protoxyde de thallium au-dessus de la vapeur de l'acide azotique fumant. L'oxyde supérieur de l'azote forme bien du peroxyde de thallium, mais celui-ci se transforme en azotate de thallium incolore.

On peut également démontrer la présence de l'oxyde supérieur de l'azote par la machine électrique de HOLTZ en fonction; mais, dans cet appareil, il se forme de l'ozone aussi, ce qui est prouvé par la forte odeur, par la coloration brune constante du papier de protoxyde de thallium et par la transformation du colorant amido-azoïque. Si l'on fait aspirer l'air pris près de la machine de HOLTZ à travers le colorant amido-ozoïque, la couleur en devient

---

* FEHLING Handwörterbuch, t. 4, p. 1087.

** Jahresbericht, 1858, p. 102.

Digitized by Google

plus foncée pour un moment, puis se jaunit; mais la couleur rose n'apparaitra plus avec la naphtylamine.

S'il y a dans l'air des décharges silencieuses ou de l'effluve de la nature de celle de la machine de Holtz, on peut se figurer qu'il se forme en proportion beaucoup plus d'ozone que d'acide azoteux ou d'oxyde supérieur de l'azote, et la faible pression partielle sous laquelle se trouvent ces corps leur permet de se maintenir les uns à côté des autres. Par suite, nous pouvons affirmer avec la plus grande probabilité que, s'il se forme de l'ozone dans l'air, cette formation par analogie n'a qu'une seule condition: la décharge silencieuse électrique.* On se demandera maintenant si l'effluve est constante? Car si elle ne l'est pas, l'ozone ne pourra non plus être le composant constant de l'air, et si l'ozone est aussi la condition de la naissance du peroxyde d'hydrogène dans l'air, le peroxyde d'hydrogène aussi ne pourra s'y former constamment.

La combustion vive, comme je l'ai développé dans l'article précédent, ne peut donner naissance au peroxyde d'hydrogène qu'en certaines circontances; par conséquent, elle ne peut être l'origine de la présence du peroxyde d'hydrogène dans l'air. On pourrait encore admettre que la lumière du soleil, comme énergie assistante, pousse les vapeurs d'eau contenues dans l'air à continuer l'oxydation; mais si cette supposition était vraie, il faudrait trouver alors du peroxyde d'hydrogène dans la buée précipitée sur les parois d'un vase rempli de mélange réfrigérant et exposé au soleil, dans l'eau formée du givre, ce que je n'ai jamais pu constater, mais bien *de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque.*

II. On peut parler de la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air avec d'autant moins d'assurance qu'on ne peut expliquer catégoriquement leur formation, et que le procédé de leur reconnaissance n'est pas hors de doute. On a employé à la reconnaissance et de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, sous des formes différentes, le même réactif, l'iodure de potassium, qui est

* J'ai trouvé que la formation de l'ozone aussi par l'action des décharges silencieuses sur l'air ou sur l'oxygène ordinaire est combinée toujours avec la formation d'une petite quantité d'oxyde supérieur de l'azote.

Digitized by Google

une solution assez sensible; mais il n'est pas du tout le réactif caractéristique de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

J'ai discuté dans l'article précédent avec assez de détails les différents réactifs de ces corps; il me reste à parler encore d'un réactif du peroxyde d'hydrogène. SCHÖNE mentionne d'avoir employé la teinture de gaïac et l'extrait de malt, réactifs proposés de SCHÖNBEIN * comme trés sensibles à la reconnaissance du peroxyde d'hydrogène. J'ai répété ces expériences, et j'ai observé qu'en mêlant à la solution du peroxyde d'hydrogène un peu de la teinture de gaïac, puis de l'extrait de malt, la couleur blanche se transforme bien en bleu, mais que cette transformation a lieu également avec de l'eau pure, en agitant la solution avec l'air, et mieux encore en opérant avec la solution d'azotite de potassium étendue, et plus visiblement dans une dilution de 1 : 100,000 que dans une solution plus concentrée. La dilution de 1 : 1000 n'est plus propre à l'expérience. La solution doit être neutre; en l'acidulant avec une goutte d'acide sulfurique, le mélange *s'est coloré en rose très clair.*

Mes doutes survenus à l'egard de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène d'air n'ont pas été dissipés par la dissertation de WURSTER,** publiée en 1886, car le réactif qu'il a employé pour reconnaître l'ozone, le papier de tétraméthylphénylènediamine, se transforme également sous l'action de tout corps oxydant. Peutêtre faut-il s'en servir d'une manière que je n'ai pas pu saisir dans sa dissertation.

III. Puisque l'ozonomètre annonça dans l'air une quantité plus ou moins grande d'ozone (donc la présence d'un corps oxydant) j'ai été amené à chercher dans l'air extérieur (de la chambre), comme j'ai fait dans l'air intérieur, la présence de l'acide azoteux dans des circonstances les plus variées.

J'ai exposé 50 centimètres cubes de solution de soude à 2‰, depuis le 7 avril (1889) jusqu'au 17, trois fois par jour (de six heures de durée pendant le jour et de douze heures pendant la nuit): 1° à la fenêtre du laboratoire regardant la rue; 2° sur le sol du jardin de la cour; 3° dans le canal souterrain de la cour. Réparant la perte du liquide évaporé avec de l'eau pure et examinant la

* Journ. für prakt. Chemie, 1868, p. 105—219.

** Bericht, 1886, p. 3208—3217.

Digitized by Google

solution avec le réactif de Griess modifié par moi, j'obtins pour résultat: 1° que la solution contenait de l'acide azoteux, dont la quantité croissait avec le temps; 2° que la réaction fut plus intense à la fenêtre du laboratoire qu'au jardin, et plus intense ici que dans la solution exposée dans le canal souterrain. Comme j'ai observé, par la méthode colorimétrique, que l'ammoniaque à son tour est plus abondante dans la conduite souterraine, j'ai dû en déduire que l'acide azoteux est moins abondant sur le sol et dans le canal souterrain par les raisons que: 1° il s'oxyde partiellement, ou vient d'être fixé par l'ammoniaque, ou bien se condense sur la sol, sur les arbres, sur les parois du canal souterrain; 2° les oxydes d'azote arrivés dans l'air avec les fumées ne s'étendent pas uniformément vers le bas et vers le haut. Deux de ces suppositions sont admissibles, c'est-à-dire que l'oxyde ou les oxydes supérieurs d'azote formés à la combustion ne s'étendent pas uniformément; ensuite qu'il se condense en état libre ou fixé sur les surfaces des corps avoisinant le sol. Ceci est prouvé par l'observation d'après laquelle, pour des quantités égales de solution et de temps, dans les régions hautes il se trouve toujours plus d'acide azoteux que dans les basses; ensuite que, dans l'eau coulée le long des objets gisant par terre ou placés plus haut, l'acide azoteux est toujours reconnaissable, comme cela vient d'être certifié par les expériences de A. Baumann.*

Cependant je ne puis prouver par des expériences que l'acide azoteux s'oxyde sur le sol ou dans la conduite souterraine.

IV. Considérant que, dans la solution exposée à l'air, on a trouvé, outre l'acide azoteux, de l'acide azotique et de l'ammoniaque, et que l'azotite d'ammonium, donc l'acide azotique aussi, en presence d'acide carbonique, pourrait séparer de l'iode sur le papier ozonomètre, sans qu'il y ait dans l'air quelque oxyde supérieur de l'azote à l'état libre, j'ai cru nécessaire d'exécuter quelques expériences pour savoir s'il y a effectivement dans l'air de l'oxyde supérieur d'azote en état libre qui provoque la réaction d'acide azoteux.

Je partais du fait que l'azotate d'ammonium, aussi bien que l'azotite d'ammonium, chauffés, se décomposent de maniére que,

* Die landwirtsch. Versuchs-Station, t. 35, p. 244.

Digitized by Google

dans les produits de la décomposition, il ne se trouve aucun qui pourrait provoque la naissance d'un azotite dans un milieu alcalin. Il faut simplement avoir soin que la température ne soit pas portée au rouge par l'azotate d'ammonium, lorsqu'il pourrait se présenter parmi les produits de la décomposition non seulement du monoxyde d'azote (Az^2O), mais aussi du bioxyde d'azote (Az^2O^2). J'ai procédé en aspirant très lentement, à travers un tube de verre de 60 centimètres de longueur, chauffé à 380°, la quantité de 24 litres d'air, de telle sorte qu'elle traversa successivement une solution de sulfate de protoxyde de fer, puis trois fois 20 centimètres cubes de solution de soude pure à 2‰ (dans l'appareil de WINKLER), enfin une solution d'iodure de potassium de 1% acidulé par une goutte d'acide phosphorique pur. L'expérience finie, le sulfate de fer était inaltéré; j'ai observé dans le tube le plus proche une réaction intense, et dans les autres plus éloignés une réaction plus faible d'acide azoteux; la solution d'iodure de potassium s'est changée avec de l'amidon frais en violet très faible. Dans le premier tube, il y avait même de l'acide azotique, mais pas même de traces de l'ammoniaque. Il n'est pas impossible que, dans les expériences décrites, la réaction ait été provoquée par une quantité minime d'azotate et d'azotite, et l'ammoniaque n'était pas reconnaissable, parce que la sensibilité de sa réaction est moindre que celle de l'acide azoteux et azotique. Cependant il est plus admissible qu'il se trouve dans l'air et en état libre quelque oxyde supérieur de l'azote, et, comme tel, il agit sur l'ozonomètre et forme avec des alcalis des azotites et des azotates.* Pendant que j'exécutais ces expériences, le conténu d'ozone de l'air variait entre 4—5°.

V. Pour compléter mes expériences, j'ai fait de fréquentes excursions dans les environs de Budapest, sur un mont (János-ou pozsonyi hegy) élevé à 530 mètres au-dessus du niveau de la mer,

* Dans le livre de ROSCOE-SCHORLEMMER (Ausführliches Lehrbuch der Chemie), on trouve que le peroxyde d'azote (Az^2O^4) avec de l'eau et par l'intervention de l'oxygène à la température ordinaire se change enfin en acide azotique. C'est ce corps qui se forme en plus grande proportion, mais il reste à côté de lui peu d'acide azoteux, dont il reste tant encore après une expérience opérée avec 300 centimètres cubes de gaz, qu'il ne se transforme totalement qu'au bout de 8—10 jours.

Digitized by Google

et dont les penchants méridional et oriental sont couverts de chalets et de villas, et dans la vallée de l'ouest où s'étend un village (Budakesz). A l'occasion de ma première excursion (12 avril) il faisait un temps orageux avec vent de sud-ouest. Le vent n'a cessé de souffler depuis les 9 h. 45 m. du matin jusqu'à midi et trois quarts. A 10 h. 30 m. il commençait à pleuvoir. A cause du vent et de la pluie on ne pouvait examiner l'air; il fallait se contenter de l'eau de pluie recueillie. Dans leau recueillie pendant la première demi-heure se trouvait plus d'acide azoteux que dans celle recueillie pendant la deuxième et troisième demi-heure; dans celle de la quatrième il n'y avait pas même de traces d'acide azoteux.

Nous avons été plus heureux dans notre expédition du 14 avril. Le ciel était serein avec un vent faible mais constant de l'ouest.

Nous avons placé dans une tasse 50 centimètres cubes de soude étendue sur le sol, autant à une hauteur de 5 m., 7. Les solutions étaient en contact avec l'air pendant six heures chacune. En réparant la perte d'eau évaporée, j'ai observé que la solution posée en haut s'est imbue d'une quantité d'acide azoteux majeure que n'en contenait celle posée sur le sol.

On a eu le même résultat le 21 juin, mais le 26 et le 27 juin donnaient des résultats opposés. La solution posée sur le sol contenait plus d'acide azoteux et de l'ammoniaque aussi. Il faut remarquer à l'égard de ces sortes d'expériences qu'en été on doit procéder immédiatement à l'examen de la solution, car un seul jour suffit pour que l'azotite continue l'oxydation, et après deux ou trois il n'y aura pas même de traces de l'azotite.

Au mois de juin, j'ai examiné toutes les pluies pour leur teneur en peroxyde d'hydrogène, mais le résultat était toujours négatif; de sorte que mes données sur l'eau de la pluie ne confirmaient pas davantage les observations de SCHOENE.

VI. Si je ne niais la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène que par la seule raison que l'acide azoteux et l'azotite d'ammonium contenus dans l'air produisent les mêmes actions, je n'aurais rien fait de positif pour la résolution du problème. Je m'efforçai donc de prouver par des expériences qu'il y a de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

Dans mes expériences j'ai dû, autant que c'était possible, ex-

Digitized by Google

clure l'acide azoteux. J'ai cherché dès lors à vérifier la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène à la fois.

Les faits suivants me servaient de guide dans mes recherches :

1° Si le peroxyde d'hydrogène agit sur l'azotite alcalin, il l'oxyde en azotate ; et s'il est en excès en présence de l'hydrate alcalin et de l'azotite alcalin, il est reconnaissable aussi par le bioxide de titane dissous dans l'acide sulfurique.

2° Que l'air ozonisé traverse en 10—12 minutes 80 centimètres cubes d'acide sulfurique de 20% et 140 centimètres cubes de soude à 4%, et jaunit en 8—10 minutes le colorant amido-azoïque étendu, et il agit sur la solution de protoxyde de thallium ou d'iodure de potassium. immédiatement après la traversée, comme s'il n'avait pas rencontré en son chemin de l'acide sulfurique et de la soude. Si la solution de la soude est plus concentrée, l'ozone la traverse plus lentement et l'action reste aussi un peu plus lente, mais la différence sera à peine apercevable si l'on opère avec de la soude débarrassée de l'azotite, c'est-à-dire avec un corps qui ne décompose pas l'ozone.

Je me figurais maintenant qu'en privant l'air de l'acide azoteux et en laissant agir sur les réactifs de l'ozone je trouverais au moins des traces de l'ozone. Puis s'il y a dans l'air, selon SCHOENE, une quantité considérable de peroxyde d'hydrogène, je pourrai la fixer en un peu de solution de soude, et constater sa présence soit directement par le fait que dans la solution alcaline il ne se trouvera pas de l'acide azoteux, mais bien de l'acide azotique, soit indirectement par un de ses réactifs.

Mon appareil se composait :

1° Un tube de WINKLER rempli de 20 centimètres cubes de solution pure de soude ;

2° Un tube de PETTENKOFER de 55 centimètres de longueur et rempli de 80 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 20% ;

3° Un tube de PETTENKOFER d'un mètre de longueur et contenant 140 centimètres cubes de solution de soude à 4% ;

4° Un petit tube de PELIGOT avec 5 centimètres cubes de soude à 4% ;

5° Un tube d'absorption de WINKLER avec 20 centimètres cubes de colorant amido-azoïque étendu ;

Digitized by Google

6° Un petit tube de PELIGOT tout à fait vide ;

7° Un tube de WINKLER contenant 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 1%, acidulé avec une goutte d'acide phosphorique pur étendu ;

8° Un tube droit contenant d'un côté du papier de protoxyde de thallium et de l'autre du papier de WURSTER, de tétraméthyl ;

9° Un petit tube de PELIGOT avec 5 centimètres cubes de solution de soude pure ;

10° Un tube droit avec l'ozonomètre sec de LENDER ;

11° Un verre laveur avec de la soude ; ce dernier vase était destiné à empêcher le contact par le compteur de gaz de l'air de la chambre avec les dernières parties de l'appareil.

Entre le compteur de gaz et la pompe à eau était appliqué, en guise de vase de sûreté, un flacon de DEVILLE de trois litres. J'ai pompé l'air à travers la fenêtre donnant sur la rue.

Dans ma première expérience il n'y avait qu'une seule jonction avec du cautchouc ; les autres furent bouchée à l'émeri ou au liège.

Dans la seconde expérience cependant, j'ai mis de côté toute sorte de bouchons capables d'altérer l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Tout l'appareil fut exécuté en verre avec une telle précision qu'on a pu tenir une colonne de mercure de 535 millimètres pendant plusieures heurs. Les parties contenant les réactifs furent recouvertes de draps noirs pour être défendus contre la lumière.

La première expérience dura du 25 avril au 10 de mai, et 174,244 litres d'air ont traversé l'appareil ; la seconde dura du 15 mai au 20 de juin et la quantité d'air fut de 500 litres.

A la fin de chaque expérience j'ai examiné le contenu de chaque partie de l'appareil et je les ai confrontés, pour le contrôle, avec les réactifs de même qualité mis de côté.

Les résultats furent les suivants dans les deux expériences :

1° Dans le premier tube de WINKLER une réaction faible de l'acide azoteux, une plus intense de l'acide azotique et une faible de l'ammoniaque ; *

* J'ai examiné l'ammoniaque avec une solution fraîchement préparée de réactif de NESSLER.

Digitized by Google

2° Dans l'acide sulfurique du tube de PETTENKOFER pas d'acide azoteux ni azotique, mais un peu d'ammoniaque ;

3° Dans la soude à 4% contenue dans le tube de PETTENKOFER une faible quantité d'acide azoteux et azotique, et plus faible encore d'ammoniaque ;

4° Des traces de ces trois corps dans le tube contrôleur de PELIGOT ;

5° La couleur du colorant amido-azoïque devint un peu plus claire surtout à la seconde expérience, mais avec de la naphtylamine elle est devenue plus rouge que n'était la solution primitive gardée en lieu sombre ;

6° La solution d'iodure de potassium faiblement acidulée en une teinte jaunâtre et se changea en violet clair avec de l'amidon frais ; elle ne contenait pas d'acide azoteux.

7° Le papier imprégné de protoxyde de thallium tourna en brun jaunâtre ; l'ayant examiné de plus près, je m'aperçus que cette coloration a été produite par l'action de l'acide iodhydrique évaporé. Le papier de WURSTER devint également violet ;

8° On pouvait reconnaître dans le tube de PELIGOT tant l'acide azoteux qu'azotique par leurs traces faibles ;

9° La couleur de l'ozonomètre ne s'est pas changée du tout ;

10° Il y avait de l'acide azoteux dans le vase de sûreté aussi, mais cette réaction n'est pas à prendre en considération.

Bien que je ne supposais la présence du peroxyde d'hydrogène que dans le premier tube d'absorption de WINKLER, j'ai pourtant examiné les trois premières solution, mais le résultat fut négatif.

VII. *Conclusions.* — Or, si nous voulons déduire une conclusion de ces faits par rapport à la présence de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène de l'air, on se formera une seule opinion, celle qu'il n'y a pas d'ozone et de peroxyde d'hydrogène dans l'air, ou concession faite à la tradition et au pis aller, s'il y en a aussi, nous n'avons pas jusqu'ici les moyens sûrs de prouver avec évidence leur présence dans l'air, car l'acide azoteux qui agit de la même manière que ces corps et qui se trouve constamment dans l'air, n'en peut pas être éloigné sans que par ce procédé la quantité de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène reste invariable.

Digitized by Google

On pourrait objecter que j'ai opéré avec une quantité insuffisante d'air dans mes expériences. Il est vrai que ceux qui s'occupent de la détermination quantitative de l'ozone contenu dans l'air, emploient beaucoup plus d'air dans leurs expériences. Ainsi Pless et Pierre * ont fait aspirer à travers leurs réactifs 1131, 1254, 1914 litres d'air. Mais en considérant que ces savants ont fait passer 1254 litres d'air pendant quatre jours et 1914 pendant neuf jours, on concluera nécessairement que leurs expériences, comme dosage, ont peu de valeur, car à cause de la rapidité de l'aspiration, on n'eut pas assez de temps même avec des appareils d'absorption plus nombreux. — Le courant d'air a dû être très lent, car il s'agissait de fixer l'oxyde supérieur d'azote ou l'azotit d'ammonium, corps très difficiles à absorber. Et puisque aut bout de cinq semaines je n'obtins pas de réaction prouvant la présence de l'ozone dans l'air, je n'ai pas continué les expériences de peur que les réactifs ne se transforment sous l'action de la lumière et que par ce fait je ne sois induit en erreur.

Je dois observer que pendant mes expériences j'avais des temps très favorables. Dans la seconde moitié de mai et dans la première de juin, les pluies étaient accompagnées d'éclairs et le paratonnerre passant au-dessus de la fenêtre de mon laboratoire a reçu même un coup de foudre le 14 juin.

Malgré toutes ces circonstances favorables, je n'ai pas pu prouver la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air.

Il ne m'était pas possible de faire des observations sur des monts très élevés, ni au bord de la mer et je ne me garde bien de hasarder des opinions *à priori* sur des phénomènes de la nature. Cependant, je suis de plus en plus convaincu que s'il se forme aussi, accidentellement, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'aire par l'effluve ou par les éclairs, leur présence constante est, sinon impossible, au moins très douteuse, à cause de la quantité infinie des organismes microscopiques susceptibles d'oxydation et à cause de l'acide azoteux également. En opérant avec de l'ozone

* Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. Wien, 1856. t. 1, p. 217—219.

Digitized by Google

dans une pièce, l'odeur forte de l'ozone nous incommodera fortement au nez et au gosier pendant quelques instants et puis d'un coup on ne sentira rien : l'ozone n'est plus constatable pas même avec des réactifs. S'il se passe ainsi en petit, pourquoi ne se passerait-il pas de même dans la nature?

Il est également douteux qu'il se trouve un air richement pourvu d'ozone dans les bois et dans les environs boisés (les bains) où l'air est en contact avec une grande surface oxydante.

L'été de 1884, je fis une excursion en Transylvanie, à Borszék. Pendant le mauvais temps, je m'occupais à examiner l'ozone de l'air. Je fus étonné de trouver des degrés supérieurs (9 à 10), le midi et le soir des degrés inférieurs (4 à 6), le matin, bien que mes papiers fussent exposés de quatre à cinq heures plus longtemps la nuit que le jour. Je ne pouvais motiver autrement cette différence que par le fait qu'on brûlait davantage à l'établissement de bain le matin et le soir qu'à la nuit, et que la plus grande quantité de l'ozone fut produite par l'acide azoteux formé aux combustions nombreuses.

On répondra que l'aire des forêts et des environs boisés et inhabités agit extraordinairement sur nos organes de l'odorat, que l'air sent tout à fait différemment après de grandes pluies, et qu'il se trouve le même jour l'air des bois et des prairies chargé d'ozone et privé celui des villes.

Il n'est pas douteux que l'air des bois et de la campagne privé de produits de putréfaction de la poussière et d'autres gaz puants touche plus agréablement nos sens que celui des villes et des villages ; mais cet effet prouve plutôt l'état propre et non infecté de l'air, que non la présence de l'ozone. Et le fait que le même jour on a trouvé beaucoup d'ozone dans l'air de la campagne et pas du tout dans celui des villes, ne fournit non plus une preuve évidente de la présence de l'ozone, car s'éloignant de la ville avec les fumées et les différentes vapeurs des gaz réducteurs, comme l'acide sulfureux, par exemple, il est clair qu'on trouvera des réactions nulles ou très faibles sur des corps oxydants, tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'acide azoteux.

On a constaté aussi qu'avec l'augmentation de la pression atmosphérique, l'ozone décroit dans l'air, et que sous un ciel

Digitized by Google

serein, ils se trouve en plus petite quantité que lorsqu'il pleut ou neige.

Considérant que le décroissement de la pression atmosphérique est accompagné de l'acroissement de l'humidité et que la dispersion des produits de la combustion et leur maintien dans les couches inférieures de l'air arrive sous une pression basse, à moins de forts courants d'air ne les transportent ailleurs ; — que la descente de la fumée signifie pluie pour le peuple, — il est tout à fait naturel que l'agent, auquel on attribue dans l'air une action oxydante et dans lequel je ne reconnais de nouveau que de l'acide azoteux, se présente en plus grande quantité sous une pression basse et produisent par conséquent des réactions plus intenses dans les jours pluvieux ou neigeux.

La fumée, comme les nuages, tend à s'élever aux montagnes. N'est-il pas en ceci un autre cas attribuable au riche contenu d'ozone de l'air chargé d'acide azoteux monté avec la fumée ?

Mes expériences opérées par confrontation de couleurs ont prouvé que la quantité d'acide azoteux contenue dans l'air est supérieure, dans les mois du printemps que dans ceux de l'été, supérieure le jour que la nuit ; — qu'elle croit avec la hauteur des couches de l'air, — que l'acide azoteux se comporte donc de la même manière qu'on a affirmé de l'ozon. Je vois par là la confirmation de mon opinion : les observations météorologiques de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène se rapportent plutôt à l'acide azoteux. En supposant qu'avec le progrès de la science on réussisse à trouver un réactif aussi sensible de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène comme l'est celui de l'acide azoteux, la valeur de toutes les déterminations de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène sera encore douteuse, car elles prouveront à coté de la présence possible de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, la présence certaine et constante de l'acide azoteux.

Mon travail n'est pas encore un ensemble achevé, mais les résultats obtenus jusqu'ici sont d'une telle importance que j'ai cru utile de les publier sans attendre la dernière fin probablement très-éloignée de mon étude.

Digitized by Google

6. L'acide azoteux dans la salive et dans l'air exhalé.

SCHÖNBEIN[1] a affirmé le premier qu'il y a dans la salive de l'acide azoteux sous forme d'azotite d'ammonium et H. STRUVE[2] publia pour le premier que l'azotite d'ammonium se trouve aussi dans l'air exhalé. L'observation de SCHÖNBEIN a été vérifiée par BÖTTGER,[3] GRIESS,[4] R. N. MUSGRAVE,[5] mais celle de H. STRUVE n'a pas été discutée que je sache.

La réaction de GRIESS et éminemment propre à reconnaître la présence de l'acide azoteux dans la salive, bien que WURSTER[6] doute de la sensibilité de ce réactif. Il est vrai qu'en se servant de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine dissous dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la réaction est très lente, mais en employant des solutions acétiques la réaction s'accomplit en moins d'une minute.

Mon procédé est le suivant: dans un tube je fais bouillir de la salive avec de l'acide sulfanilique dissous dans l'acide acétique. Je décante la solution claire de la partie coagulée et j'y ajoute de la solution de naphtylamine: en quelques secondes une coloration plus ou moins rose annoncera la présence de l'acide azoteux. Des expériences opérées sur moi et sur d'autres personnes ont prouvé, comme d'ailleurs il fut observé déjà par plusieurs chimistes, que la salive contient en général plus d'acide azoteux après le repas qu'avant, et que cette quantité contenue est variable aussi dans les heures de la journée.

Il est essentiel de ne pas opérer avec de la salive prise pendant qu'on fume, car alors la partie transparente de la salive mélangée à l'acide sulfanilique jaunira, et la coloration rose par la naphtylamine ne se fera voir qu'aú bout de vingt à trente minutes, quelquefois plus tard.

Je n'ai pas pu constater la présence de l'acide azoteux dans

---

[1] Jahresbericht, 1862, p. 98.
[2] Ibid., 1870. p. 209.
[3] Jahresbericht, 1873, p. 917.
[4] Bericht, 1879, p. 428.
[5] Jahresbericht, 1882, p. 1232.
[6] Bericht, 1886, p. 3206.

Digitized by Google

l'air exhalé par le procédé proposé par STRUVE. Il suffit, d'après lui, d'envoyer l'exhalation pendant un instant dans un vase cylindrique mouillé, pour qu'on ait dans l'eau des traces de l'acide azoteux. J'ai trouvé abondamment de l'ammoniaque après 10 à 15 exhalations, mais de l'acide azoteux, du tout. Alors j'ai procédé ainsi : j'ai soufflé par un flacon laveur vide l'air à travers une solution de 25 centimètres cubes de soude à 2‰ contenue dans l'appareil d'absorption de WINKLER. L'emploi du flacon laveur n'avait d'autre but que d'empêcher que la salive n'arrive à la seconde contenue dans l'appareil de WINKLER. J'avais soufflé pendant quarante minutes quand enfin j'ai pu constater de l'acide azoteux dans l'appareil d'absorbtion. J'ai répété l'expérience trois fois avec des personnes différentes et elles ont toujours réussi. Puisque pour provoquer la réaction on avait besoin d'une certaine quantité d'air, j'ai déterminé cette quantité volume et je l'ai évaluée à $48^{lit},23$.

Le même jour j'ai mesuré la quantité de l'acide azoteux contenue dans l'air, et j'ai trouvé que 4000 centimètres cubes d'air en 25 centimètres cube de soude pur provoquaient les traces reconnaissables de l'azotite, tandis que $48^{lit},23$ de lair ordinaire donnaient avec la soude une réaction presqu'aussi intense qu'une quantité égale d'air exhalé. J'ai opéré ces expériences dans un lieu où depuis des semaines ne brûlait pas de lampe.

Or se posait la question intéressante à savoir, si la teneur d'acide azoteux de l'air exhalé est supérieure ou inférieur à celle de l'air inhalé. Je n'ai pas pu résoudre catégoriquement ce problème, n'ayant pas jusqu'ici à ma disposition les appareils nécessaires à ces études ; mais, si dans mes expériences manquent les déterminations quantitatives, je puis cependant annoncer, dès aujourd'hui, qu'il y a en général dans l'air exhalé des animaux respirant avec des poumons plus d'acide azoteux que dans l'air commun.

Mon opinion est basée sur les expériences suivantes. J'ai exposé les 15, 16 et 17 avril de la soude à l'influence de l'air. Des capsules plates de porcelaine, remplies chacune de 50 centimètres cubes de soude pure à 2‰ furent placées dans deux grandes écuries et à la fenêtre du premier étage d'un laboratoire éloigné des premières à 220 mètres environ. Chaque absorption durait douze

Digitized by Google

heures : de 8 heures du soir à 8 heures du matin ou de 8 heures du matin à 8 heurs du soir. Dans une des écuries, qui était divisée en deux parties et canalisée, se trouvaient 13 chevaux, et dans l'autre, non canalisée, 7 chevaux. J'ai placé dans chaque écurie deux capsules, l'une sur le plancher et l'autre en haut près du plafond. L'eau évaporée des 50 centimètres cubes de soude fut remplacée par de l'eau pure. J'ai eu pour résultat que les solution exposées dans les écuries pendant le jour ou la nuit contenaient plus d'acide azoteux que celle qui était en contact avec l'air de la rue, et les capsules placées au plafond des écuries contenaient également plus de cet acide que celles du plancher.

Il suit de ces expériences que l'accroissement considérable de l'acide azoteux dans les solutions placées aux écuries est causé par le fait que l'exhalation des chevaux donnait plus d'acide azoteux à l'air des écuries que n'en contenait l'air de la rue. En outre la solution placée dans l'écurie à deux divisions contenant 13 chevaux, donnait une réaction plus intense que celle placée dans l'autre contenant 7 chevaux. On ne peut pas admettre que l'acide azoteux se soit trouvé aux écuries par l'oxydation de l'ammoniaque, car comme A. Baumann et Neumann ont prouvé, l'oxygène de l'air n'oxyde pas l'ammoniaque, mais l'ammoniaque absorbe l'acide azoteux pendant la combustion.

Il est facile à comprendre qu'il se soit trouvé moins d'acide azoteux près du plancher de l'écurie que près du plafond. Près du plancher l'ammoniaque fixe l'acide azoteux. Ceci est prouvé encore par le fait qu'il y avait plus d'acide azoteux dans la solution placée dans l'écurie canalisée, et par conséquent plus propre que dans celle placée dans l'autre non canalisée, par suite moins propre.

Il est à noter encore que dans ces écuries furent appliquées au plafond des tuyaux ventillateurs, sous lesquels se trouvaient des réservoirs d'eau où se recueillaient les émanations condensées des parois. J'ai trouvé dans l'eau de ces réservoirs, outre différentes substances, beaucoup d'azotite et d'azotate d'ammonium.

7. Observations sur la présence de l'acide azoteux dans l'air.

J'ai trouvé dans l'air et à chaque heure de la journée de l'acide azoteux et azotique, c'est-à-dire l'azotite et l'azotate d'ammo-

Digitized by Google

nium ; j'ai opéré mes recherches en deux sens. J'ai cherché d'abord de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque, dans les différentes heures de la journée, sur l'herbe et sur les feuilles des arbres. J'ai examiné ensuite si les sols exposés à l'air condensent ces corps sur leur surfaces et si la quantité condensée dépend de la durée de temps pendant laquelle ils sont exposés à l'air?

Premièrement, j'ai recueilli 10 grammes d'herbe soigneusement coupée (pour que de la terre n'y soit pas mêlée) et des feuilles d'arbres différents, et je les ai arrosées avec 20 centimètres cubes d'eau pure en les mêlant bien avec une baguette de verre. L'eau qui avait baigné le matin l'herbe couverte de rosée laissa voir facilement l'acide azoteux ; celle de midi et du soir pas du tout. Dans la journée, je n'ai trouvé de l'acide azoteux que quand le temps était humide et le ciel couvert, et que la pluie n'avait pas lavé la végétation. Dans un temps ensoleillé les seules réactions de l'acide azotique et de l'ammonique était visibles, ce qui d'ailleurs ne manquait jamais. Lorsque j'ai pu constater de l'acide azoteux dans l'eau qui a baigné les feuilles d'arbres cueillies le matin, la réaction était plus faible que celle de l'eau écoulée de l'herbe. La raison en pourrait être qu'à poids égaux l'herbe a plus de surface que la feuille d'arbre. Ceci serait prouvé encore par le fait que pendant la journée la réaction était également plus faible dans l'eau écoulée des feuilles d'arbre. Cette explication, cependant, n'est pas suffisante, car j'ai trouvé juste le contraire pour la réaction de l'ammoniaque.

Ayant répété plusieurs fois ces expériences et ayant trouvé toujours les mêmes résultats, je fus amené à en conclure qu'il se trouve constamment des combinaisons d'azote sur la surface de l'herbe, des feuilles et des branches des arbres, mais que dans un temps claire et sec l'azotite est oxydé en azotate, soit par l'oxygène sortant des pores de la feuille, soit par l'oxygène de l'air avec l'aide de la lumière du soleil.

J'ai chauffé ensuite dans un fourneau de Perrot, et pendant plusieurs heures : 1° du sable ; 2° de la terre sabloneuse maigre ; 3° de la terre grasse contenant beaucoup d'humus. Puis je les ai lavées jusqu'à ce que je n'ai pas trouvé dans l'eau de lavage la réaction de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque. Les terres ainsi lavées et séchées à l'air pur de 100° furent réunies dans

Digitized by Google

des capsules de porcelaine dans la proportion de 300 centimètres cubes chacune. Elles furent ensuite baignées et exposées dans un lieu à l'abri de la pluie. J'ai versé dans l'intervalle de douze heures 300 centimètres cubes d'eau pure dans chaque capsule, et j'ai examiné 25 centimètres cubes de solution pure de chaque terre (pour le contenu d'acide azoteux). J'ai trouvé déjà au bout des premières douze heures beaucoup d'acide azoteux dans l'eau de chaque capsule, et proportionnellement la plus grande quantité dans l'eau de la terre grasse et dans celle de la terre sabloneuse contenant maintenant beaucoup de charbon par suite du chauffage. Après la destruction de l'acide azoteux, la présence de l'acide azotique était également reconnaissable ; mais de l'ammoniaque il n'y avait que des traces faibles. La réaction devenait toujours plus intense pendant cette expérience de dix jours.

Mais si les différentes sortes de terre prennent les cides azoteux et azotique et l'ammoniaque directement de l'air, on peut les placer alors dans des tubes de verre et les faire traverser par un courant d'air pur, sans que l'eau qui les avait baignées montre la présence de l'acide azoteux, azotique et de l'ammoniaque. Pour m'en convaincre, j'ai introduit dans des tubes de verre 100 grammes de terre humide, et je les fis traverser pendant six jours et six nuits par l'air humide lavé. Versant alors 25 centimètres cubes d'eau dans le tube, je n'ai pas trouvé même de traces de l'acide azoteux. Faisant traverser ces mêmes tubes pendans vingt-six heures par l'air ordinaire, j'ai trouvé une réaction assez intense de l'acide azoteux. Les azotites et les azotates contenus dans l'air, quelle que soit leur source, jouent un rôle important, et concourent à fournir le contenu d'azote à l'économie végétale.

8. Il n'y a pas d'ozone dans l'oxygène préparé avec l'acide sulfurique concentré et le permanganate de potassium.

Böttger* fut le premier qui affirma la formation de l'oxygène, contenant de l'ozone, par l'acide sulfurique concentré et le permanganate de potassium. Par contre, Leeds** s'était convaincu

* Jahresbericht, 1862, p. 44.

** Chem. news, t. 39, p. 18.

Digitized by Google

que l'ozone ne pouvait pas se former dans ce cas, mais que la réaction attribuée à l'ozone provenait du chlore contenu dans le permanganate de potassium.

En étudiant le changement de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine produit par l'ozone, je faisais des expériences, avec l'oxygène obtenu au moyen du permanganate de potassium. J'ai placé le permanganate de potassium dans un ballon dont l'orifice portait un bouchon de liège imprégné de paraffine et triplement perforé. A l'une des ouvertures fut appliqué un entonnoir à robinet contenant de l'acide sulfurique concentré; par l'autre ouverture passait un tube débouchant près du fond, et par lequel on introduisait dans le vase de l'air purifié et séché; l'oxygène naissant devait sortir par la troisième ouverture. Je fis traverser l'oxygène mêlé à l'air d'abord par un tube en U, ensuite par 20 centimètres cubes d'eau, puis par 20 centimètres cubes de colorant amido-azoïque, enfin par 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonnée. Tous ces liquides se trouvaient dans des tubes d'absorption de WINKLER. J'ai employé pour la préparation de l'oxygène 5 grammes de permanganate de potassium séché et 10 grammes d'acide sulfurique. Le gaz, de couleur violette, produit sous l'action de l'acide sulfurique, passa dans le tube en U vide et donna une coloration rose à l'eau; au bout de vingt-cinq à trente minutes le colorant amido-azoïque s'est changé en jaune, et la solution d'iodure de potassium amidonnée a commencé également à bleuir.

Cette expérience réussit plusieurs fois sans détonation. N'ayant pas trouvé dans les 4 grammes de permanganate de potassium plus de chlore qu'il n'y en avait dans le réactif employé, j'en ai déduit que ces réactions ont été provoquées réellement par l'ozone. Or, j'ai examiné si la solution étendue de permanganate de potassium agissait ou non sur la solution de benzolsulfoacide-azo-α-naphtylamine, et j'ai trouvé qu'elle la jaunit tout aussi bien que l'ozone, et que la solution étendue du permanganate de potassium met en liberté, tout aussi bien que le chlore ou l'ozone, l'iode d'une solution faiblement acidulée ou parfaitement neutre d'iodure de potassium. On peut donc supposer qu'à la température ordinaire l'action oxydante directe de l'oxygène obtenu avec le permanganate de po-

Digitized by Google

tassium pouvait provenir tout aussi bien de l'anhydride d'acide permanganique que du chlore ou bien de l'ozone.

Pour vérifier la supposition, j'ai placé encore deux flacons laveurs entre le tube en U et le colorant amido-azoique, et j'ai répété l'expérience. Le colorant amido-azoïque, la solution d'iodure de potassium amidonnée et le papier imprégné de protoxyde de thallium, ne décelaient plus la présence de l'ozone. J'ai vu ensuite que si l'on n'a pas eu soin de retenir l'anhydride de l'acide permanganique, on a pu produire toutes réactions connues et caractéristiques de l'ozone, notamment:

1° La décoloration de la solution d'indigo;

2° La production du peroxyde d'argent à la surface de l'argent;

3° La transformation de l'hydroxyde de plomb en peroxyde de plomb;

4° L'oxydation du sulfure de plomb en sulfate de plomb.

Pour activer l'action, j'ai essayé plusieurs fois de produire une plus grande quantité d'oxigène, au moyen de 20 grammes de permanganate de potassium, avec une quantité correspondante (40 gr.) d'acide sulfurique. Je n'ai jamais versé tout d'un coup tout l'acide sulfurique. Au commencement, l'action s'effectuait lentement, mais au bout d'un certain temps une forte détonation a eu lieu. Ayant fait l'expérience constamment avec le même permanganate de potassium et avec le même acide sulfurique sans refroidissement, je ne pouvais attribuer la détonation qu'au fait qu'il se formait dans l'emploi de cette quantité considérable de matière une chaleur susceptible de porter l'anhydride de l'acide permanganique j'usqu'à sa décomposition. Cette supposition est confirmée par l'expérience de THÉNARD * par laquelle l'anhydride de l'acide permanganique se décompose avec forte détonation entre 30 et 40°, et suivant ASCHOFF ** au-dessus de 65°. Quant à moi, j'ai constaté qu'en versant 2 grammes d'acide sulfurique chauffé à 65° sur un gramme de permanganate de potassium de même température, l'action se produisait toujours avec détonation et production de lumière.

---

* Comptes rendus, t. 42, p. 382.

** Jahresbericht, 1850, p. 167.

Digitized by Google

Il se forme à l'occasion des détonations un corps ressemblant à la toile d'araignée, lequel, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne complètement incolore, a été caractérisé pour du peroxyde de manganèse.

Il résulte de ces expériences que l'action attribuée à l'ozone contenu dans l'oxygène préparé avec le permanganate de potassium, sous l'action de l'acide sulfurique, peut dériver du chlore, s'il y en a dans la permanganate de potassium ; mais elle prend aussi naissance au moyen de l'anhydride de l'acide permanganique.

J'ai recherché l'ozone dans l'oxygène dégagé du bichromate de potassium, sous l'action de l'acide sulfurique concentré. par les procédés que je viens de décrire. J'ai trouvé bientôt les réactions caractéristiques de l'ozone. L'ayant examiné de plus près, je m'apercevais que les réactions de l'ozone ont été provoquées par le chlore contenu dans le bichromate de potassium En ayant soin de fixer le chlore, l'oxygène n'avait pas agi sur les réactifs de l'ozone, pas même après une action qui durait une heure et demie.

J'ai préparé l'oxygène pour ces expériences dans un ballon qui contenait 75 grammes de bichromate de potassium grossièrement broyé et 100 grammes d'acide sulfurique concentré.

9. Formation de l'acide azoteux dans quelques cas spéciaux de la combustion vive, et formation du cyanogène (acide cyanhydrique) dans la flamme inverse.

Ayant observé qu'il se forme toujours dans la combustion vive quelques oxydes supérieurs d'azote q'on peut reconnaitre par la réaction des nitrite et nitrate, j'ai pensé qu'en abaissant la température de la flamme du gaz où en mettant un excès de gaz d'éclairage qui consomme complètement l'oxygène, la formation d'une combinaison de l'azote avec l'oxygène n'aurait pas lieu. La première condition pouvait se réaliser de deux manières : d'abord en refoulant la flamme de la lampe de BUNSEN et en mêlant à cette petite flamme beaucoup d'air ; puis, en introduisant de l'acide carbonique dans la flamme éclairante de la lampe de BUNSEN, pour produire une flamme incolore. J'ai réalisé la seconde condition, en prôduisant une flamme inverse par la combustion de l'air dans le

Digitized by Google

gaz d'éclairage. En faisant traverser ces produits chaque fois dans une solution étendue et pure d'hydroxyde de sodium, j'ai observé la présence d'acide azoteux après 4 ou 5 minutes dans le premier et second cas et après 25 ou 30 minutes dans le troisième. La réaction a été la plus faible dans la troisième expérience.

Or, en me basant sur le fait observé par moi, qu'on peut obtenir une plus grande quantité d'acide azoteux avec une flamme de plus haute température, j'ai essayé d'augmenter la température de la flamme inverse par l'accroissement de la quantité de l'oxygène.

J'ai augmenté la quantité d'oxygène en mêlant de l'oxygène ou du bioxyde d'azote (Az_2O_2) à l'air. Si l'air est mélangé avec ces gaz, il brûle dans le gaz d'éclairage avec un éclat beaucoup plus intense. Tous ces deux gaz activent considérablement l'oxydation de l'azote contenu dans l'air par l'accroissement de la température de la combustion ; mais on peut obtenir une réaction plus vive et relativement plus vite avec du bioxyde d'azote. Si l'air brûle mêlé au bioxyde d'azote, on trouve, au bout de 15 minutes, une réaction vive de l'acide azoteux et azotique, aussi dans la solution d'hydroxyde de sodium. Mais ce résultat favorable est provoqué aussi par le changement du bioxyde d'azote en peroxyde ou trioxyde (moyennant l'oxygène de l'air) et comme tel il ne se décompose que partiellement dans la flamme et une autre partie en échappe inaltérée avec les produits de la combustion et fait accroître la quantité de nitrite et de nitrate.

Comme je faisais cette dernière expérience, il m'est venu l'idée de chercher le cyanogène dans la solution de soude. Si l'air, mélangé avec du bioxyde d'azote, a brûlé dans le gaz d'éclairage, il se trouvait au bout de 15 ou 20 minutes déjà une quantité considérable de cyanogène (acide cyanhydrique) dans la solution ; mais si c'était l'air pur ou l'air mélangé avec de l'oxygène qui brûlait, on ne trouvait pas même trace de cyanogène.

Je dois remarquer ici qu'en recherchant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'acide azoteux dans les produits de la combustion de différents corps, je cherchais en même temps l'ammoniaque, et j'ai trouvé une quantité considérable d'ammoniaque, principalement dans les produits de la combustion vive du charbon, du bois,

Digitized by Google

de l'alcool, de la stéarine, du pétrole et dans les produits de la combustion de l'air dans le gaz d'éclairage. Tous ces faits attestent suffisamment qu'à une température élevée, l'azote a beaucoup d'affinité pour l'hydrogène, l'oxygène et le carbone.

10. L'union de l'azote et de l'oxygène par le platine.

La propriété du platine de réaliser l'oxydation des différents corps oxydables dans des circonstances favorables, se vérifie d'une manière étonnante dans le fait observé par moi aussi, que le platine, suivant sa division et chauffé à différentes températures, détermine l'union de l'azote avec l'oxygène. Avant la constatation de ces faits, j'avais pour but de savoir si l'augmentation d'action de l'oxygène condensé sur la surface du platine, ne provenait pas du fait que le platine ozonise l'oxygène?

Pour décider la question, j'ai introduit dans un tube de verre d'abord 25 grammes de toile de platine, ensuite 15 grammes de noir de platine, enfin 15 grammes de mousse de platine et, en chauffant chacun différemment, je fis passer sur chacun d'eux de l'oxygène, et puis j'ai examiné comment cela agissait sur l'iodure de potassium amidonné. L'amidon a bleui; par conséquent, il s'est dégagé quelque corps oxydant. J'ai eu des résultats meilleurs encore avec de l'air purifié. J'ai cru d'abord que l'oxygène condensé sur la surface du platine se transformait partiellement en ozone. Mais, quand j'ai vu par l'acide azoteux trouvé parmi les produits de la combustion, que l'azote libre se combine à l'oxygène sous l'action de la chaleur aussi, je jugeai nécessaire d'examiner si l'oxygène qui contient des traces d'azote ou l'air qui a passé à travers le platine chauffé, contient de l'ozone ou quelque oxyde supérieur de l'azote?

J'ai répété les expériences avec de la toile de platine, avec du noir de platine et avec de la mousse de platine, en les faisant traverser par l'oxygène et par l'air lavé en état sec et humide. Le réactif était: 1° du papier imprégné de protoxyde de thallium; 2° d'iodure de potassium amidonné; 3° une solution de benzolsulfoacide-azo-α-naphtylamine; 4° d'hydroxyde de sodium pur. J'examinai ensuite à quelle température s'effectuait l'action et si elle variait avec la température et avec la durée du temps.

Le résultat fut toujours que: 1° le papier de protoxyde de

Digitized by Google

thallium ne s'est point changé ; 2° la solution d'iodure de potassium amidonné a bleui quelquefois beaucoup, d'autres plus faiblement ; 3° le colorant amido-azoïque devint, en général, rouge-foncé, et, parfois il a même jauni ; 4° on pouvait reconnaître dans l'hydroxyde de sodium de l'azotite et quelquefois de l'azotate aussi, même sans concentration de la solution. Il suit clairement des réactions 3 et 4 que la coloration en bleu de la solution d'iodure de potassium amidonné *ne fut pas produite non plus par l'ozone, mais par l'acide azoteux.*

Avec la toile de platine, l'action a lieu vers 280° et ne se change pas visiblement jusqu'à 350°, mais après un chauffage d'une heure et demie, la toile de platine perd sa faculté de déterminer la réaction.

Avec le noir de platine l'action commence déjà à 180°, devient la plus intense à 250° et faiblit continuellement après avoir passé 300°. On peut obtenir de beaux résultats avec le noir de platine pour 3 ou 4 fois pendant cinq ou dix minutes, mais ensuite il perd complètement cette faculté.

La mousse de platine commence l'action vers 250°, son action devient la plus forte vers 300° ; mais au-dessus de 350°, sa faculté faiblit, et après trois ou quatre heures elle devient nulle.

La solution d'iodure de potassium amidonné n'est plus assez sensible après une heure et demie à deux heures pour reconnaître de l'acide azoteux. Dès lors, on ne peut plus s'apercevoir de la formation de l'oxyde supérieur de l'azote, qui continue encore, qu'avec le réactif de Griess.

Il est intéressant à noter que toutes ces sortes de platine reprennent, après un certain temps, leur faculté d'unir l'azote à l'oxygène. La seule différence, c'est que le noir de platine, ainsi que la mousse, agit mieux vers 250° et non pas vers 180°. J'ai effectué ces expériences avec toutes sortes de platine qui reposaient pendant cinq semaines, trois, six mois et deux ans.

Ce fait me fit supposer que le platine condense probablement l'azotite d'ammonium et l'ammoniaque contenus dans l'air et que les oxydes supérieurs de l'azote se forment justement par l'oxydation de l'ammoniaque. Cette supposition était appuyée par le fait qu'il passe une quantité facilement démontrable d'ammoniaque et

Digitized by Google

d'acide azoteux de la surface nettoyée de chaque sorte de platine exposée à l'air et lavée avec de l'eau dans cette eau de lavage. Mais j'ai dû abandonner complètement cett idée à la suite des expériences que voici :

En chauffant une variété quelconque, sorte de platine longtemps reposée dans un courant d'hydrogène entre 180—200°, mais avant qu'elle ait été chauffée au-dessus de 250° et tant que l'hydrogène abandonnait de l'ammoniaque dans 5 centimètres cubes d'eau ; puis, en élevant la température à 250—280° et en y faisant passer de l'air pur, j'ai trouvé dans l'air sortant beaucoup d'acide azoteux. Par contre, ni la toile ni la mousse de platine n'avaient conservé la faculté d'unir l'azote à l'oxygène si, après l'avoir perdue, on les chauffait immédiatement à la susdite température dans un courant d'hydrogène. On a pu constater que l'hydrogène transformait en ammoniaque et en eau l'azote et l'oxygène condensés sur la surface du platine ou, plus probablement, la combinaison d'azote avec l'oxygène qui s'y trouvait et qu'au bout d'un certain temps, l'hydrogène échappa sans l'ammoniaque et sans vapeur d'eau. Cependant, le platine ne déterminait plus l'union de l'azote avec l'oxygène si on le chauffait, après ce nettoyage, immédiatement au-dessus de 250°, et si l'on faisait traverser par l'air pur. Il ne reprit plus cette faculté perdue, même en le chauffant au blanc.

Il faut conclure de ces faits *que le platine a perdu son action catalytique par le changement de sa structure moléculaire et non pas par l'azote et l'oxygène condensés sur sa surface ou bien par la condensation, la combinaison de l'azote avec l'oxygène.*

J'ai eu l'occasion d'observer que, si le platine très divisé n'était pas préalablement nettoyé dans un courant d'hydrogène, l'air qui l'a traversé à 120° abandonnait déjà à l'eau de lavage de l'ammoniaque et de l'acide azoteux. Je fis passer alors l'air non pas à travers l'eau, mais à travers 10 centimètres cubes de solution d'hydroxyde de sodium pur, que j'ai changé de 15 en 15 minutes pendant la croissance de la température et puis j'ai examiné sa teneur en acide azoteux. L'acide azoteux diminuait avec l'élévation de la température et à 234° on en constatait à peine des traces. Mais en arrivant à 250° et en laissant traverser le platine pendant cinq ou

Digitized by Google

six minutes par l'air, l'hydroxyde de sodium provoquait une réaction incomparablement plus forte d'acide azoteux.

On peut se figurer qu'à une température élevée l'acide azoteux condensé sur la surface du platine ou bien tout autre combinaison provoquant la dissociation de l'acide azoteux, échappe suivant les lois du phénomène de la dissociation et qu'il y a, sous pression constante, un rapport contre la quantité du platine et celle de cette combinaison, qui dépend de la température. Cette supposition cependant est combattue par le fait que l'évaporation du produit provoquant la réaction de l'acide azoteux jusqu'à 234° continue, ensuite que l'air qui a traversé le platine au-dessus de 250° jusqu'à 400°, contient des produits présentant la réaction de l'acide azoteux.

Je soutiens donc, jusqu'à nouvelles expériences, l'opinion qui est conforme à la propriété connue du platine, c'est-à-dire qu'il influence la combinaison de l'azote avec l'oxygène à une température élevée, mais qu'il perd cette propriété, comme c'est connu, à l'inflammation de l'hydrogène, sous l'influence de la mousse de platine et qu'il ne la reprend plus qu'après une longue durée de temps.

11. L'azote se combine avec l'oxygène, même par l'oxydation lente du fer réduit par l'hydrogène.

Ayant observé qu'à une certaine température, le platine très divisé détermine l'oxydation de l'azote libre, j'ai essayé de provoquer une action semblable avec du fer très divisé. J'ai réduit de l'oxyde de fer par l'hydrogène, en évitant de dépasser la température de 350°. Après l'avoir refroidi dans un courant d'hydrogène, je commençai à le chauffer dans le même tube de verre et dans un fourneau de Carius et dans un courant d'air pur et sec. Lorsque la température arriva à 190°, il y eut une forte absorption de gaz, ce qui dura jusqu'à 250°. L'air chassé à travers le fer passa par un peu de solution d'hydroxyde de sodium pur. Après une heure de chauffage, je n'ai pu constater la présence de l'acide azoteux dans l'hydroxyde de sodium que par de faibles traces. Mais en agitant l'oxyde de fer de couleur brun-jaunâtre avec un peu d'eau, j'y ai trouvé une réaction plus forte. D'après cela, le fer très divisé déter-

Digitized by Google

mine l'union de l'azote avec l'oxygène, non seulement à la combustion vive, comme je l'ai déjà décrit, mais aussi à l'oxydation s'effectuant à une plus basse température. Il est remarquable que le fer réduit par l'hydrogène ne s'oxyde avec une vive incandescence pas même à la température de 400°. Même résistance, lorsque chauffé au delà de 100°, il fut jeté dans un alambic rempli d'air sec. Mais au contact de l'air humide l'oxydation avait lieu avec une vive incandescence. Par conséquent, l'oxydation vive du fer réduit dépend, non seulement de la division du fer, de la température à laquelle on l'a réduit, mais aussi de l'humidité de l'air. L'oxyde de fer formé à une basse température est mélangé également à un oxyde supérieure de l'azote, ou bien à l'azotate ou l'azotite de fer, cela ressort clairement du fait qu'étant nouvellement réduit par l'hydrogène, il s'échappe avec l'hydrogène de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque.

Digitized by Google

INAUGURATIONSREDE

des neugewählten Präsidenten der Ung. Akad. der Wissenschaften

Roland Baron EÖTVÖS und Andor v. SEMSEY's Spende von 100,000 Gulden.

I.

Plenarsitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 24. Juni 1889.

Die Plenarsitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 24. Juni 1889 eröffnete der neugewählte Präsident Roland Baron Eötvös mit folgender Rede:

Geehrte Akademie! Ich nehme zum ersten Mal diesen Präsidentensitz ein, auf den mich das Vertrauen der Akademie erhoben und auf dem mich die Gnade des Königs bestätigt hat. Wie der Soldat, wenn er zum erstenmale unter die Waffen tritt, wie Derjenige, der im Dienste des Staates ein Amt übernimmt, auf die Gesetze seines Berufskreises einen Eid ablegt, so tue auch ich jetzt ein Gelöbniss, das Gelübde, der Sache der Akademie, getreu ihren Statuten, im Geiste ihrer halbhundertjährigen Vergangenheit, unentwegt zu dienen.

Das Ziel steht mir klar vor Augen. Nach dem Wortlaute ihrer Statuten ist der Zweck der Akademie «die Pflege und Verbreitung der Wissenschaft und der Literatur in ungarischer Sprache», der Geist ihrer Geschichte aber flüstert uns zu: trachten wir, dass unsere Nation *ungarisch*, aber nicht blos ungarisch, sondern auch *gebildet* sei und als solche ihren Platz unter den ihr an Zahl und Macht überlegenen europäischen Nationen ausfülle.

Wir haben in den letzten Jahrzehnten auf dem Wege nach diesem Ziele grosse Fortschritte gemacht. Wir können kühn sagen, dass wir in demselben Maasse gute Ungarn, wie die Deutschen gute Deutsche, die Franzosen gute Franzosen und die Engländer gute

Digitized by Google

Engländer sind. Auch in Hinsicht auf europäische Bildung stehen wir heute höher als vor fünfzig Jahren. Wir dürfen aber darum nicht einen Augenblick lang vergessen, dass wir in dieser Richtung die erwähnten grossen Nationen noch nicht erreicht haben. Eben deswegen müssen wir jetzt, wo unser nationaler Bestand besser gesichert scheint, als je vordem, mit all unserer Kraft danach streben, mit den uns voranschreitenden Nationen in eine Linie zu gelangen. Wenn wir dies tun, werden wir bessere Patrioten sein, als wenn wir trachten würden, unsere Nationalität durch eine übertriebene Wiederbelebung der in unserer Geschichte und in unserem Volksleben bewahrten avitischen Gebräuchen zu retten. Denn, wahrhaftig, unter diesen Gewohnheiten gibt es genug schlechte Gewohnheiten, aber noch mehr solche, welche nicht in Europa und nicht in die heutige Zeit hinein passen. Wer sich zu einer grossen Reise vorbereitet, wer seine Körperkraft einer starken Probe unterwirft, ja selbst wer auf irgend einem Gebiete des Sports mit Anderen den Wettstreit aufnimmt, entsagt seinen Lieblingsgewohnheiten, bringt seine Bequemlichkeit, seine Vergnügungen seinem Zwecke zum Opfer. Verdient wohl der auf der geistigen Arena zu erringende Erfolg nicht eben solche Opfer? Muss wohl nicht auch die Nation so handeln, welche sich auf dem Gebiete der Bildung noch nicht unter den Ersten befindet, aber sich zu denselben emporzuringen wünscht? Es gibt Leute, welche das Verschwinden der ursprünglichen Volksgewohnheiten beklagen. Es liegt darin allerdings etwas Verstimmendes, ebenso wie darin, dass das Kind seine unschuldigen Spiele im Mannesalter nicht fortsetzt. Aber darum muss das liebliche Kind doch ein tüchtiger Mann werden, und *auch wir können nur wünschen, dass wir eine gebildete Nation werden, nicht aber eine ethnographische Curiosität.*

Auch andere Nationen sind nur auf diesem Wege vorwärtsgeschritten. Wie vielen ursprünglichen Gewohnheiten haben die Deutschen entsagt, bis sich aus den Germanen des Tacitus ein Goethe, ein Kant entwickeln konnte? Welch grosse Wandlungen haben Cäsar's Gallier durchgemacht, bis aus ihren Reihen ein Molière, ein Laplace hervorgehen konnte?

Und trotzdem gibt es doch Deutsche, gibt es doch Franzosen auf der Welt. Und warum? Weil diese Nationen ihre eigene Literatur

Digitized by Google

und ihre eigene Wissenschaft haben, oder richtiger gesagt, weil die Wissenschaft ihr Eigen ist.

Diese Nationen arbeiten nicht an verschiedenen Wissenschaften. Es ist ein und dasselbe Gebäude, an dessen Bau sie insgesammt mitarbeiten. Aber weil dieses Gebäude dermaassen umfangreich ist, dass es nie fertig werden wird, und weil auch nahezu vollendet scheinende Teile desselben im Laufe der Zeit wesentlicher Umgestaltungen bedürfen, ist in diesem einen Gebäude hinreichend Raum für die Tätigkeit Aller. Was der Eine beginnt, setzt der Andere fort und schliesslich können das Ergebniss alle Diejenigen ihr Eigen nennen, die an seiner Hervorbringung mitgewirkt haben. So können die Deutschen, die Franzosen, die Engländer, die Italiener u. s. w. die Wissenschaft ihr Eigen nennen und so werden sie auch die Ungarn ihr Eigen nennen können, wenn aus den Söhnen Árpád's immer mehr Baumeister der Wissenschaft geworden sein werden.

Dass dies so werde, und zwar bald so werde, ist zum Teile die hehre Aufgabe unserer Akademie.

Aber wie kann sie wohl dieser ihrer Aufgabe entsprechen? Nicht sie erzieht unmittelbar die Gelehrten, nicht sie gibt ihnen Brod; dies ist die Aufgabe der Schule. Ueber die Schulen aber, und unter ihnen auch über die Gelehrtenschulen, die Universitäten, verfügt der Staat, und dieser strebt natürlich darnach, dem Vaterlande möglichst viele *nützliche* Bürger zu erziehen. Aus diesem Gesichtspunkte bestimmt er den Umfang und die Art des Unterrichts. Lehrfreiheit oder Lehrzwang? Fachschule oder Universität? Das sind die Hauptfragen, welche in dieser Hinsicht der Lösung harren, aber dieselbe vielleicht niemals finden werden, weil das Wesen der Sache nicht in diesen Fragen, sondern darin liegt: ob Gelehrte, nämlich Wissende oder Unwissende unterrichten? Die französischen Hochschulen mit ihren vorgeschriebenen Lehrplänen geben Frankreich ebenso gut gebildete Männer, wie die dem Princip der Lehrfreiheit huldigenden deutschen Universitäten Deutschland. Warum? Weil die Professoren der Pariser École Normale, École Polytechnique u. s. w. ebenso gelehrte Männer sind, wie die Professoren der deutschen Universitäten. Es sollen nur erst auch unter den Ungarn recht viele wirkliche Gelehrte sein, und der Un-

Digitized by Google

terricht wird auch bei uns gut sein, wie immer das System desselben durch die bis dahin zu haltenden Enquêten festgesetzt werden sollte. In dieser Richtung vermag die Akademie viel, sehr viel zu tun.

Den Gelehrten spornt, ausser jenem edlen Genuss, welchen die wissenschaftliche Forschung schon an und für sich gewährt, nichts Anderes zur Arbeit an, als die Hoffnung auf jene Anerkennung, welche er sich im engen Kreise seiner Fachgenossen erringen kann. Diese Anerkennung äussert sich nicht in rauschenden Éljenrufen, nicht in einer auf Zeitungsartikeln beruhenden Popularität; sie ist nichts mehr, als ein paar ermunternde Worte, welche ihn zur Fortsetzung seiner Forschung aneifern. Dieser, die wissenschaftliche Arbeit belohnenden Anerkennung Ausdruck zu geben, ist eine wichtige Aufgabe der Akademie, welche sie am deutlichsten bei Gelegenheit der Mitgliedwahlen erfüllt.

Am Tage der Wahlen ist die Aufmerksamkeit des ganzen Landes auf uns gerichtet, und mit Recht. Dann sitzen wir nämlich nicht blos über die Verdienste Einzelner zu Gericht, sondern wir bezeichnen zugleich den Höhepunkt, welchen zu erreichen und wenn möglich zu überschreiten, das Streben jedes ungarischen Arbeiters an der Wissenschaft und Literatur sein soll. Es ist vielmal geschehen und wird noch vielmal geschehen, dass unsere Wahlen mit der öffentlichen Meinung in Widerstreit kommen.

Dies soll aber unser Urteil nicht beeinflussen, denn der populärste Mensch ist ja nicht immer der grösste Gelehrte.

Die wissenschaftliche Tätigkeit der Akademie, oder richtiger, der Akademiker, tritt in den Classensitzungen zutage. Trachten wir danach, dass dieselben streng wissenschaftlich seien, und dass jeder solche Sitzungstag der Markstein irgend eines Fortschrittes auf dem Gebiete der Wissenschaft sein möge. Es soll schon an und für sich eine Auszeichnung sein, wenn Jemand seine Arbeit der Classensitzung vorlegen darf.

Neben der Pflege der Wissenschaft und Literatur hat die Akademie die nicht minder wichtige Aufgabe, dafür zu sorgen, dass die verschiedensten Zweige der Literatur auch auf ungarischem Boden zur Blüte gelangen. *Wir können unsere Akademie mit Recht den ersten Verleger der ungarischen Nation nennen.* Sie tritt als solcher nicht in

Digitized by Google

Concurrenz mit den Privatverlegern. Sie lässt sich beinahe ausnahmslos nur in schlechte Verlagsgeschäfte ein. Sie fragt bei der Beurteilung des herauszugebenden Werkes nicht, ob es absatzfähig sein wird, sondern ob es gut und ob es in unserer Literatur notwendig ist? Der Beruf der Akademie wird von Denjenigen verkannt, welche ihre Verlagstätigkeit nach deren Rentabilität beurteilen. Sie nimmt in die Reihe ihrer Publicationen Romane, Gedichte, Schulbücher nicht auf, weil diese ohnehin Verleger finden, aber sie bringt Opfer für die Herausgabe von wissenschaftlichen Werken, deren Erscheinen ohne ihre Unterstützung nicht möglich sein würde.

Es gibt mehrere Arten der wissenschaftlichen Literatur. Es sind dies:

1. Die Abhandlungen und Werke, welche die Ergebnisse der selbstständigen Forschung einzelner Gelehrten enthalten; 2. die für den Gebrauch der Gelehrten geschriebenen Handbücher der einzelnen Wissenschaften; 3. die Lehr(Schul-)bücher; 4. die Werke, welche die Wissenschaft popularisiren. Ausser den Schulbüchern in strengem Wortsinne können bei uns alle anderen Arten wissenschaftlicher Literatur beinahe ausnahmlos nur mit Hilfe materieller Unterstützung ins Leben treten.

Die Akademie hat in dieser Hinsicht schon bisher getan, was sie tun konnte. Es liegt uns bereits eine ansehnliche Sammlung wissenschaftlicher Abhandlungen vor. Wir haben dem gebildeten Publikum bereits manches, trotz seines wissenschaftlichen Charakters eine anziehende Lectüre gewährende Buch in die Hand gegeben. Am weitesten sind wir in Hinsicht auf *grundlegende wissenschaftliche Handbücher* zurückgeblieben. In dem grössten Teile der wissenschaftlichen Fächer steht uns ein das Niveau der gewöhnlichen Lehrbücher überschreitendes ungarisches Buch kaum zu Gebote und es ist ein fühlbarer Uebelstand, dass ein grosser Teil unserer Mittelschul-Professoren aus demselben Buche lernt, welches er lehrt. Die Ausfüllung dieser Lücke ist meiner Ansicht nach im gegenwärtigen Augenblicke eine wichtige und unaufschiebliche Aufgabe der Akademie. Besonders wichtig aber ist dies in den Fächern, welche sich auf unser ungarisches Vaterland beziehen. Es ist notwendig, dass wir auf dem Niveau unserer heutigen Kenntnisse stehende Handbücher der Geographie Ungarns, der

Digitized by Google

ungarischen Geschichte, der ungarischen Grammatik haben. Als unsere Akademie vor vierzig Jahren ihre ungarische Grammatik herausgab, erfüllte sie ihre in dieser Richtung übernommene Verpflichtung nicht für alle Zeiten. Bei einer in so rapidem Fortschritt und Entwicklungsgang begriffenen Nation wie wir, entwickelt sich auch ihre Sprache und Sprachwissenschaft rasch und darum dürfte die Akademie, als die berufene Hüterin der Sprache, nicht vierzig, ja nicht einmal zehn Jahre verstreichen lassen, ohne ihre auf das System und die Regeln der Sprache bezüglichen Feststellungen dem gebildeten Publikum, ja der ganzen Nation zugänglich zu machen.

Ich könnte über die Aufgabe der Akademie noch Vieles sagen. Vieles, aber nichts Neues. Auch das Wenige, was ich gesagt habe, habe ich nur aus den Statuten und Traditionen der Akademie herausgelesen. Die Akademie ist nicht ein Institut, welches man Reform-Experimenten unterwerfen darf. Ihr Ziel, ihre leitenden Principien müssen nicht Jahrzehnte, sondern Jahrhunderte hindurch unverändert bleiben. Sie ist nicht wie das Schiff, welches auf einem unbekannten Ozean auf eine abenteuerliche Entdeckungsreise auszieht; sie ist vielmehr wie der Leuchtturm, welcher dem umherirrenden Schiffer den sicheren Port zeigt. Die ungarische Akademie der Wissenschaften zeigt auf dem Ozean der Wissenschaft den ungarischen Port an. Der Wächter des Turmes habe Acht, dass sein Licht immer an einer Stelle, aber immer hell leuchte, damit dasselbe in gutem und schlechtem Wetter von jedem, insbesondere aber vom ungarischen Schiffer gesehen wurde.

Heute, im Zeitalter der Elektricität können auch wir nicht das glimmende Scherbenlicht unserer Vorfahren gebrauchen. Lassen wir auch unser Licht ein weitleuchtendes elektrisches Licht sein!

II.

Plenarsitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften den 7. October 1889.

Die Ungarische Akademie der Wissenschaften begann den 7. Oct. 1889 nach Ablauf der Ferienzeit ihren 1889/90er Sitzungs-

Digitized by Google

Turnus mit einer Plenarsitzung, welche in den Annalen der Akademie denkwürdig bleiben wird durch die Anmeldung der 100,000 fl. betragenden Spende eines hochherzigen Mäcenas der Wissenschaft. Nachdem der Akademie-Präsident Roland Baron Eötvös, die Sitzung eröffnet und die zahlreich erschienenen Mitglieder begrüsst hatte, machte er der Akademie freudig bewegten Herzens die Mitteilung, dass sein in seiner Inaugurationsrede vom 24. Juni 1889 ausgesprochener Wunsch nach Schaffung von grundlegenden Werken in ungarischer Sprache (S. 461) nicht nur ein weit vernehmliches Echo sondern auch eine solche Tat hervorrief, die in hohem Maasse geeignet ist, diesen Wunsch seiner Verwirklichung entgegen zu führen. Hierauf verlas er unter allgemeiner gespannter Aufmerksamkeit den vom Ehrenmitgliede der Akademie Andor v. Semsey unter dem heutigen Datum an ihn gerichteten, nachstehend mitgeteilten Schenkungsbrief:

«Geehrter Herr Präsident! Unter die statutarisch festgestellten Aufgaben der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gehört auch die Erforschung und Bekanntmachung des Vaterlandes in jeder Beziehung und die Belebung und Leitung der wissenschaftlichen Tätigkeiten und Preisausschreibungen. Der Fleiss unserer Forscher, unterstützt von der Munificenz der Akademie, hat unsere Literatur auch schon bisher mit vielen ausserordentlich wertvollen Beiträgen bereichert. Indessen mangelt es fast vollständig an grundlegenden Arbeiten, welche die bisherigen Ergebnisse in einer dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechenden Bearbeitung darbieten und die Richtung der ferneren Forschung bezeichnen würden. Zur Hebung dieses Mangels biete ich hiemit der Ungarischen Akademie der Wissenschalten 100,000 fl., sage: *einhunderttausend Gulden* österr. Währ. an, welchen Betrag ich vom 7. October 1890 angefangen in fünf gleichen Jahresraten von Jahr zu Jahr in die Casse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften einzahlen werde. Bezüglich der Art der Verwendung dieses Betrages würde ich mir lediglich Folgendes ausbedingen:

1. Die Ungarische Akademie schreibt, wenn möglich, noch in diesem Jahre, spätestens aber gelegentlich der 1890er Jahres-

Digitized by Google

versammlung, eine geheime Concurrenz auf die Abfassung folgender Werke aus: Ungarische Grammatik, Ungarische Literaturgeschichte, Archäologie Ungarns, Geschichte Ungarns, Geographie Ungarns, Nationalöconomie Ungarns, Geologie Ungarns, Mineralogie Ungarns, Flora Ungarns, Fauna Ungarns.

2. Je eines dieser Werke darf höchstens 150 Druckbogen stark sein.

3. Der Preis für je eines dieser Werke beträgt 10,000, sage zehntausend Gulden ö. W., darf aber nur einem Werke von absoluten wissenschaftlichen Werte zuerkannt werden.

4. Der Einreichungstermin der Concurrenzwerke ist der 7. October 1895.

Um Feststellung der Einzelheiten der Concurrenz und Ausarbeitung des bezüglichen Statuts ersuche ich die Ungarische Akademie der Wissenschaften. Haben Sie die Güte, Herr Präsident, mein gegenwärtiges Anerbieten, welches, damit es bindende Kraft habe, zwei meiner Freunde als Zeugen zu unterfertigen die Güte haben werden, der heutigen Plenarsitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften zu unterbreiten. Budapest, den 7. October 1889. Andor v. SEMSEY, Ehrenmitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. In unserer Gegenwart: Paul GYULAI, Koloman v. SZILY.»

Der Präsident nennt sich glücklich, dass es ihm vergönnt gewesen, diese Zuschrift vorzulesen, welche es mit ihrer grossartigen Spende der Akademie möglich macht, eine ihrer wichtigsten und dringendsten Pflichten zu erfüllen. Er beantragte, die Akademie möge dem hochherzigen Mäcenas protocollarisch ihren Dank für die grossartige Spende aussprechen. Die Akademiker nahmen den Antrag an, indem sie sich von ihren Sitzen erhoben und in lebhafte Éljenrufe ausbrachen. Ferner beantragte der Präsident die Entsendung einer Commission zur Ausarbeitung des Concurrenz-Statuts, welches möglicherweise schon der nächsten Plenarsitzung vorgelegt werden könnte. Als Mitglieder der Commission empfiehlt er die Präsidenten und Secretäre der Classen, den neu zu wählenden Generalsecretär und den Spender der Stiftung. Der Antrag wurde einstimmig angenommen.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE.*

I. In den **Sitzungen der III. (mathematisch-naturwissenschaftlichen) Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften** lasen noch ausser den pp. 1—216, 220—303, 324—354, 358—382 mitgeteilten Arbeiten:

Den 15. October 1888 las das c. M. Andreas *Högyes* die Ergebnisse seiner im Auftrage der Ung. Akademie der Wissenschaften und der Ungarischen Legislative angestellten und ausgeführten «*Untersuchungen bezüglich des Wertes der Pasteur*'schen *antirabischen Schutzimpfungen.*» — Die in dieser Abhandlung eingehend dargelegten Untersuchungen führten ihn zu dem Endresultat, dass *Pasteur*'s *antirabische Schutzimpfung — trotz der von Einzelnen dagegen erhobenen Einwände — unzweifelhaft eine, auf Experimenten mit Tieren gebaute, sichere Grundlage hat.* Dass die nach der Infection vorgenommene antirabische Schutzimpfung auch in der Heilung von wütenden Hunden gebissener Menschen mit Erfolg angewendet werden kann, beweist die *Statistik der von Pasteur seit 1885 behandelten, von tollwütigen Hunden gebissenen Ungarn.* (s. die folgende Arbeit desselben Verfassers.)

In derselben Sitzung las dasselbe Mitglied der Akademie die Abhandlung: *Statistik der im Pasteur*'schen *Institut behandelten, von wüthenden Hunden gebissenen Ungarn* vor, welche er auf seiner Heimreise in Paris mit Erlaubniss Pasteur's und des Vice-Directors Dr. Roux aus den Protokollen der Pasteur'schen Anstalt zusammengestellt und nach seiner Rückkehr mit den über den gegenwärtigen Zustand der Behandelten erhaltenen Nachrichten verglichen hat.

Bei Pasteur erhielten 1885 : 5, 1886 : 28, 1887 : 14, 1888 : 5, zusammen 51 ungarländische Gebissene antirabische Behandlung. Von diesen 51 Personen leben heute 50, eine starb nach der Schutzimpfung an Phthysis: demnach kam bei keinem der 51 Behandelten die Tollwut zum Ausbruch.

---

* In diese Abteilung fassen wir die Titel und eventuell auch die kurzen Auszüge solcher in den gelehrten Gesellschaften gelesenen Arbeiten zusammen, die teils weil sie untertig und daher noch nicht publicirt sind, teils weil sie mindere Bedeutung haben oder auch nur zur Verbreitung der Wissenschaft dienen sollen, unter die selbstständigen Arbeiten nicht aufgenommen wurden.

Digitized by Google

Und da nach allen bisherigen Erfahrungen wenigsters bei 3—4 von diesen 51 Personen die Tollwut ganz sicher hätte ausbrechen müssen, hat die Pasteur'sche Behandlung unzweifelhaft wenigstens diesen 3—4 Personen das Leben gerettet. Wie jede andere unserer, sonst wertvollen Heilmethoden, ist auch die antirabische Behandlung nicht absolut wirksam. Unter den zahlreichen, in den letzten drei Jahren von Pasteur behandelten Gebissenen brach bei Einigen trotz der Schutzimpfung doch die Tollwut aus. Das Sterblichkeitsverhältniss wurde indessen, im Vergleich mit dem normalen, beträchtlich herabgemindert. Von den 4909 von 1885—1888 bei Pasteur behandelten Gebissenen brach die Wut trotz der Impfung bei 54 aus, so dass sich das Mortalitätsverhältniss auf 1·1% stellt, während dasselbe bei den Nichtbehandelten mindestens 5% beträgt. Wären jene 4909 Personen nicht behandelt worden, so hätten demnach 250 von ihnen sterben müssen. Da nur 54 von ihnen starben, wurde nach minimaler Berechnung 196 von ihnen das Leben gerettet. Die antirabische Heilmethode wird unzweifelhaft nocht beträchtliche Verbesserungen erfahren müssen. Auch in ihrem gegenwärtigen Zustande aber kann sie eine der schönsten Errungenschaften der modernen Experimental-Heillehre der Infectionskrankheiten genannt werden.

Zum Schluss spricht Vortragender der akademischen Kommission der Ung. Akademie d. W. (Ludwig *Markusovszky*, Friedrich *Korányi* und Josef *Fodor*), welche seine Anstalt und seine Experimente einer eingehenden fachmännischen Besichtigung unterzog, seinen Dank aus. Dr. *Markusovszky* spricht hierauf im Namen der Commission mit der höchsten Anerkennung über die Genauigkeit und Umsicht, mit welcher Vortragender die betreffenden Versuche ausführt und gibt dem vollsten Vertrauen Ausdruck, dass von denselben bedeutende, theoretische sowohl, als praktische Ergebnisse erwartet werden dürfen.

Den 15. October 1888 legte das c. M. Alois *Schuller* folgende Abhandlung vor: Julius *Fényi*, Director des erzbischöflichen Observatoriums zu Kalocsa: «*Die erhöhte Tätigkeit der Sonne im Jahre 1887.*» Das gegenwärtig herrschende Minimum der Sonnentätigkeit wurde im vorigen Jahre durch ein sogenanntes sekundäres Maximum unterbrochen, welches von aussergewöhnlichen Erscheinungen begleitet war. Es waren dies namentlich mehrere grosse, von interessanten Erscheinungen begleitete Sonnenflecken. Die grösste Aufmerksamkeit verdient die am 29. Juli beobachtete Protuberanz, welche 178,000 Km. Höhe erreichte. Verfasser gelangt bei der Analyse der die Entstehung der Protuberanzen erklärenden Annahmen zu dem Schlusse, dass die in der Erhebung wahrnehmbare Irregularität auf eine Erscheinung meteorologischen Charakters hindeute. Die eingehende Kritik dieser Hypothese wird erst möglich sein, wenn es gelingt, mehrere solche grosse und seltene Protuberanzen zu beobachten.

Den 12. November 1888 las das c. M. Friedrich *Korányi* folgende Antrittsdissertation: «*Klinische Beiträge zur Kenntniss der gemischten Infectionskrankheiten*».

Digitized by Google

Den 12. November 1888 las das o. M. Roland Baron *Eötvös*: «*Untersuchungen aus dem Gebiete der Gravitationserscheinungen*».

Den 15. December 1888 meldet der Classensecretär Professor Dr. Josef v. *Szabó* folgende, zur Publication in «Math. és Termt. Értesitő» (Math. und Naturw. Anzeiger der Akademie) eingelaufene Arbeit an:

Dr. Stefan *Apáthy*, Universitätsdocent zu Budapest: «*Embryologische Untersuchungen in Bezug auf die Hirudineen*».

Den 21. Januar 1889 las das c. M. Eugen *Horváth v. Róna* seine Autrittsdissertation: *Kriegswissenschaftliche Principien des Dichters und Feldherrn Nikolaus Grafen* **Zrínyi**».

Den 21. Januar 1889 legte des c. M. Ludwig v. *Thanhoffer* folgende Arbeit vor:

Dr. Franz *Hőgyes*, Universitätsassistent zu Budapest: «*Neues Verfahren zur Beobachtung der histologischen Structur der roten Blutkörperchen (Blutzellen)*».

Den 18. März 1889 las das c. M. Béla v. *Inkey* seine Antrittsdissertation: «*Geotectonische Skizze der siebenbürgischen Alpen vom Olt- (Aluta- oder Alt-) Passe bis zum Eisernen Thor*».

Den 15. April las das c. M. Andreas *Högyes*: «*Experimentelle Beiträge zur Klärung einiger schwebenden Fragen in Betreff der Tollwut*» *1. Kann die bereits ausgebrochene Wut von selbst heilen?* Dies ist eine Frage, deren Beantwortung zu suchen sowohl vom wissenschaftlichen, als vom praktischen Gesichtspunkte die Mühe lohnt. Die an Thieren angestellten Versuche des Vortragenden ergaben folgende Antwort: Die Prognose der bereits ausgebrochenen Wut ist die traurigste. Die Therapie ist dem Uebel gegenüber unvermögend. Sie vermag den Ausbruch der Wut zu verhüten, aber die ausgebrochene nicht zu heilen. *2. Wie lange hält die künstlich erzeugte Immunität gegen die Wut an?* Dies ist eine nicht minder interessante Frage vom Gesichtspunkte des Wertes der Schutzimpfungen. Vortragender hat immun gemachte Tiere nach einer ersten Probe nach 13 Monaten einer neuen Probe unterworfen und immun gefunden. Die sechsundzwanzig durch Schutzimpfungen vor und nach der Infection immun gemachten Tiere könnten die Beantwortung dieser wichtigen Frage möglich machen, wenn dieselben in geeigneten Lokalitäten gehalten und in Betreff der Immunität nach 2—3—4 Jahren von Zeit zu Zeit untersucht werden könnten. Leider ist wegen der Raumbeschränktheit der Anstalt wenig Aussicht zur Ausführung dieser längere Zeit erheischenden Beobachtungen. *3. Ist die künstlich erzeugte Immunität gegen die Wut vererbbar?* Diese Frage ist nicht allein vom Gesichtspunkte der Schutzimpfungen, sondern auch von dem der Vererbungstheorie höchst wichtig. Die bezüglichen Versuche ergaben, dass sich die volle Immunität gegen die Wut nicht vererbt, dass sich aber an den Sprösslingen immuner Eltern partielle Immunität zeigt. *4. Nachträgliche Daten zur ungarländischen Wutstatistik vom 1. November 1885 bis Ende Juni 1888* lassen die Nützlichkeit der Pasteur'schen

Digitized by Google

Schutzimpfung gegen die Hundswut auch bezüglich der derselben teilhaft gewordenen ungarländischen von wütenden Hunden Gebissenen als erwiesene Tatsache annehmen.

Den 15. April 1889 legte das O. M. Koloman v. *Szily* folgende Arbeit vor:

Dr. Rudolf v. *Kövesligethy*, Universitätsassistent zu Budapest: «*Ueber die Sternwarte von Kis-Kartal*».

An den südwestlichen noch welligen Ausläufern des Cserhát-Gebirges liegt nahe dem Städtchen Aszód die Puszta *Kis-Kartal*, in welcher Baron Géza Podmaniczky auf einer, weite Aussicht gewährenden Lichtung seines geräumigen Parks nach Dr. N. v. *Konkoly*'s Plänen im Jahre 1886 eine kleine Sternwarte bauen liess. Aus der Mitte des Erdgeschosses erhebt sich der von dem Mauerwerke isolirte Pfeiler, der das Fernrohr vor Erschütterungen bewahrt. Rechts und links von diesem Pfeiler liegt ein Meridianzimmer zur Anstellung von Meridianbeobachtungen und die Bibliothek; in der Kuppel selbst befindet sich das grosse Aequatoreal von 19 Centimeter Oeffnung. Ausserdem besitzt die Sternwarte zahlreiche Instrumente zu verschiedenen astronomischen und astrophysikalischen Zwecken. Die geographische Lage der Sternwarte ist 47° 41′ 33″ nördlicher Breite und $24^m\ 35{\cdot}6^s$ östliche Länge von Berlin. Unter den bisher angestellten Beobachtungen sind besonders jene des Andromedanebels hervorzuheben, welche seinerzeit durch die Entdeckung eines neuen in diesem Gebilde aufgetauchten Sternes weit und breit bekannt wurden und dem Institute einen gegründeten Namen sicherten. Interessante Beobachtungen wurden auch an den seit 1886 erschienenen Kometen angestellt, sowie in astrophysikalischer Richtung an Sternen, welche durch rasche Veränderungen ihres Spektrums auffallen.

Den 15. April 1889 legte das c. M. Ludwig v. *Thanhoffer* folgende Arbeit vor:

Dr. Adolf D. *Ónodi* Universitätsdocent zu Budapest: «*Weitere Beiträge zur Physiologie und Pathologie des Kehlkopfes*». Der Verfasser liefert neuere Beiträge zur wichtigen und verwickelten Lehre von den Lähmungen des Kehlkopfes, welche durch seine vollständige und neue experimentelle Methode erzielt wurden. Das mühsame, äusserst feine Verfahren macht es möglich, bei dem lebenden Tiere nicht nur die einzelnen Muskeln des Kehlkopfes, sondern auch die zu den Muskeln führenden einzelnen Nervenfäden frei zu legen und zum Gegenstande präziser Experimente zu machen.

Den 15. April 1889 legte das c. M. Julius *König* folgende Arbeit vor:

Dr. Ludwig *Schlesinger*, Universitätsdocent zu Berlin:

«*Zur Theorie der Fuchs'schen Functionen.*»

Den 20. Mai 1889 las das c. M. Julius *Klein* seine Antrittsdissertation: «*Ueber die Bestrebungen der modernen Botanik*».

Den 20. Mai 1889 legte das c. M. Julius *Klein* folgende Arbeit vor:

Johann *Jankó* jnr. «*Verwandtschaften der Platanen*».

Digitized by Google

Den 20. Mai 1889 legte das o. M. Géza v. *Mihálkovics* folgende Arbeit vor:

Josef *Perényi*, Realschulprofessor in Kecskemét: «*Entstehung des Mesoderma*».

Den 20. Mai 1889 las der Universitätsdocent Michael von *Lenhossék* als Gast: «*Rückwärtige Wurzeln der Rückenmarksnerven*».

Den 20. Mai legt das o. M. Roland Baron *Eötvös* folgende Arbeiten vor:

a) Karl *Antolik* Gymnasialprofessor in Arad: «*Von den auf gespannten Membranen und Platten erzeugten Klangfiguren*».

b) Karl *Fuchs*, Professor in Pressburg: «*Einfluss der Capillaritäts-Constanten auf die chemischen Vorgänge*».

Den 24. Juni 1889 las das o. M. Andreas *Högyes* seine Antrittsdissertation als ordentliches Mitglied der Akademie: «*Der Mechanismus der Immunität gegen die Hundswut*». Vortragender gibt eine theoretische Erklärung jener Wirkung der Schutzimpfungen gegen die Hundswut, durch welche dieselben den Organismus gegen den Ausbruch der Wut schützen. Der Schauplatz der Wirkung ist im Gehirn und Rückenmark. Neuere Untersuchungen haben nämlich bewiesen, dass die ausgebrochene Wut nichts Anderes ist, als eine akute Rückenmarks-Entzündung, welche binnen 4—5 Stunden mit dem Tode endigt. Die Wirkung der Schutzimpfung besteht also darin, dass sie das Rückenmark derart verändert, dass das Wut-Virus darauf nicht wirken und darin, wenn es auch dazu gelangt, keine Entzündung erzeugen kann.

Das Zustandekommen dieser Wirkung erklärt Vortragender, den anderweitigen Auffassungen Pasteur's und Chauvran's gegenüber, daraus, dass das Gehirn und Rückenmark sich an das bei den Schutzimpfungen in kleinen Gaben eingespritzte Gift allmälig gewöhnt, wie an das Morphium und Strychnin, so dass es später der sonst eine todbringende Nervenentzündung erzeugenden Wirkung des Wut-Virus widerstehen kann. Jene Veränderung, welche unter der Einwirkung des Schutzimpfstoffes in den Nervencentren vor sich geht, ist eine tiefgehende und verändert den Stoffwechsel der Nervenelemente vollständig, denn die Wirkung erstreckt, sich auf längere Zeit, wahrscheinlich auf Jahre. Die durch die Schutzimpfung in den Nervencentren entstehenden Veränderungen gehen wesentlich auf dieselbe Weise vor sich, ob nun die Schutzimpfungen vor oder nach der Infection begonnen werden. Wenn die Schutzimpfung genug schnell nach dem Biss angewendet wird, kann im Rückenmark der aphlogistische Zustand rechtzeitig zu Stande kommen, und wenn der Infectionsstoff auf dem Wege der Nerven zum Gehirn und Rückenmark gelangt, findet er daselbst bereits immune Nervenelemente vor; wenn dagegen die Schutzimpfung erst spät nach dem Biss stattfindet, reicht die Zeit zur Ausbildung des aphlogistischen Zustandes nicht hin. Sowohl der Wut-Infectionsstoff als auch der Schutzimpfstoff sind kein krystalloider Stoff, wie z. B. das Strychnin, sondern ein

Digitized by Google

kollagener Stoff, welcher durch den Pasteur-Chamberland'schen Filter nicht durchgeht, denn mit einem derart filtrirten Stoff kann keine erfolgreiche Schutzimpfung vorgenommen werden.

Den 24. Juni 1889 legte das o. M. Andreas *Högyes* folgende Arbeit vor:

Karl *Schaffer*, Universitätsassistent zu Budapest: «*Die histologischen Veränderungen des Nervensystems bei der Tollwut*». Verfasser kam bei seinen eingehenden mikroskopischen Untersuchungen des Nervensystems wutbefallener Menschen und Thiere zu dem Ergebniss, dass bei der Wut im Rückenmark durch einen akuten Entzündungsprozess die bedeutendsten Gewebe absterben, ferner, dass immer jener Abschnitt des Rückenmarkes die grössten Gewebsveränderungen zeigt, welcher mit der Bissstelle in unmittelbarer Nervenverbindung steht.

Den 24. Juni 1889 las das o. M. Roland Baron *Eötvös*: «*Bericht über die auf die Anziehungskraft des Blocksberges* bezüglichen Experimente*». Die Anziehung der Bergmassen ist, insofern sie die Richtung des Senkbleis ändert, eine längst bekannte Tatsache. Eine solche Wirkung ist namentlich von den Anden, dem Himalaya und dem Shehallion-Gebirge bekannt. Durch Berechnung gelangte Vortragender zur Erkenntniss einer anderweitigen Wirkung der Anziehung. Das ist die richtunggebende Wirkung, welche grosse Massen auf horizontal sich drehende längliche Körper üben. Die ausserordentliche Empfindlichkeit und Genauigkeit, welche ihm an der Drehwaage zu erreichen gelang, ermöglichte nicht allein die Constatirung, sondern auch die Abmessung dieser richtunggebenden Kraft. Er machte seine ersten, hierauf bezüglichen Versuche am Fusse des Blocksberges in der Nähe des Bruckbades in der sogenannten Raitzenstadt (einer Vorstadt Ofen's).

Den 24. Juni 1889 legte das c. M. August *Heller* folgende Arbeit vor:

a) Jakob *Hegyfoky*, r. k. Pfarrer zu Tardos: «*Ueber Gewitter*».

b) Julius *Fényi*, Director des erzbischöflichen Observatoriums zu Kalocsa: «*Anemometer-Beobachtungen auf dem Haynald'schen Observatorium in den Jahren 1885—1888.*»

Den 24. Juni 1889 legte das c. M. Josef *Paszlavszky* folgende Arbeit vor:

Dr. Stefan *Apáthy*, Universitätsdocent zu Budapest: «*Äussere Morphologie der Hirudineen*».

Alle sonstigen in den Sitzungen der III. Classe der Akademie gelesenen Arbeiten sind auf pp. 1—216, 220—303, 324—354, 358—382 dieses Bandes ihrem vollen Umfange nach enthalten.

---

* Der Blocksberg (auch Sct-Gerhardsberg genannt) ist ein zur Donau schroff abfallender Hügel von etwa 120 Meter Höhe, in unmittelbarer Nähe des Festungsberges in Ofen (Buda).

Digitized by Google

IIa. In den Fachsitzungen und referirenden Sitzungen der Königlich Ungarischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft lasen die nachbenannten Autoren folgende Arbeiten:

Den 17. October 1888 las Dr. Eugen v. *Daday: Cladocera der ungarischen Fauna.* Vortragender erwähnt, dass die Cladocera zu den Krebsarten gehörige kleine Tierchen sind, die in kleinen Teichen und Tümpeln, auf dem Inundationsgebiete der Flüsse u. s. f. leben und eine staunenswerte Fruchtbarkeit zeigen. Er detaillirt nun ihre Entwicklung, ihre Fortpflanzungsart, ihre Ernährung, ihr Nervensystem, ihre Sinnesorgane, Fortpflanzungsorgane und ihre geographische Verbreitung. Nach den Angaben des Vortragenden sind bis jetzt die meisten Genera der Cladocera aus Schweden, Norwegen und Dänemark bekannt, die meisten Arten hingegen aus Ungarn und Böhmen; die Cladoceren-Fauna ber beiden letzteren Länder ist eine zu einander sehr ähnliche. Schliesslich spricht er der K. U. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft seinen Dank aus für die Herausgabe seiner Monographie: «Crustacea cladocera faunae hungaricae». (Vergl. diese Berichte Bd VI., p. 484. 1889.)

Den 17. October 1888 las Johann *Jankó* jun.: Ueber die *Flora der Sahara*, und beginnt mit der Erwähnung des Umstandes, dass man die Anzahl der bekannten Arten dieses 180,000 geographische Quadrat-Meilen umfassenden Areals kaum auf 1500 setzen kann, während schon die Flora der Umgebung von Budapest allein wenigstens 1600 Arten zählt. Hierauf erörtert er die bekannten klimatischen und sonstigen Verhältnisse der Sahara, die an manchen Stellen oft Jahre hindurch keinen Regen bekommen, oder die mitunter auch Strecken von zwei bis drei Tagereisen enthält, wo kein Grashalm zu sehen ist. Hieran schloss er eine specielle Characterisirung der wichtigsten Pflanzengattungen der Sahara: der Dattelpalme, der Halfa u. s. f.

Den 21. November 1888 sprach Otto *Herman* über seine im Sommer 1888 im Auftrage der K. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft und mit Unterstützung der Ung. Akademie d. W. ausgeführte *Reise in Norwegen* und zeigte zugleich seine Sammlung von dort mitgebrachten Gegenständen vor. Darunter befanden sich ausgestopfte Vögel, mehrere Rosmar-Schädel und Renntier-Geweihe, Stockfischköpfe, Wallfischschulterblätter, verschiedene Käfer, ferner norwegische und lappländische Fischereigeräte, und lappländische Hauseinrichtungsstücke. Bei dem Sammeln der Vögel war sein Hauptziel die Herstellung der characteristischen Formen und der biologischen Gruppen, so verschaffte er sich z. B. die Eier, die Jungen, das Männchen und das Weibchen von Tetrao subalpinus. Er entdeckte mit Dr. *Lendl* Anthus cervinus, der angeblich erst über dem 70. Breitegrad hausen sollte, auf der Insel Grindoe und später auch auf der Insel Tromsoe. Er kann es schliesslich nicht unterlassen, zu erwähnen, dass die Norweger ihm überall auszeichnende Zuvorkommenheit und Freundlichkeit zu Teil werden liessen, in welchem Landesteile auch er sich befinden mochte.

Digitized by Google

Den 19. December 1888 las Karl *Laufenauer: Ueber die Fernewirkung der Heilmittel.* Der Vortragende begann mit einer Skizze der Geschichte des Hypnotismus, welcher die medicinische Wissenschaft mit mehreren Entdeckungen bereicherte. Von diesen Entdeckungen erregte die Behauptung, dass während der Hypnose die Heilmittel auch in der Ferne wirken, Aufsehen. Bringt man in eine Glasröhre ein Heilmittel, schmilzt sie zu und hält sie in einer Entfernung von 8 bis 10 Centimeter vom hypnotisirten Individuum, so zeigt sich am Individuum die der Arznei entsprechende Wirkung. Vortragender wiederholte nun ebenfalls die Versuche der französischen Aerzte an vier Kranken, von denen zwei sich für diese Wirkungen empfänglich zeigten. Er überzeugte sich während seiner Versuche, dass unter gewissen Umständen diese Einwirkungen nicht nur bei Anwendung von Arzneien, sondern auch von anderen Gegenständen auftreten, ferner auch dann, wenn der Kranke davon Kenntniss hatte, mit was für Arznei man sich ihm näherte, in diesem Falle beruhte die Wirkung auf Suggestion und ist auch in der Reizbarkeit des betreffenden Nervenmuskels zu suchen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Fernewirkung der Arzneien sich auf Null und Nichts reducirt, sobald die Suggestion und die Reizbarkeit der Nerven ausser Spiel gelassen werden.

Den 19. December 1888 las Dr. Stefan *Apáthy* junior: *Ueber die Hirudineen der ungarländischen Thermen.* Vortragender beweist vor Allem, dass die im Thermalwasser von *Toplicza-Kardnd* lebenden Hirudineen, die von *Diesing* unter dem Namen *Aulastoma Schmidli* als neue Art beschrieben hatte, nichts anderes sind als gewöhnliche Pferdeblutegel (Aulostoma gulo). Im Anschlusse an diese Feststellung bestrebt sich der Vortragende die Haltlosigkeit der heutigen Systematologie der Hirudineen zu beweisen.

Den 20. Februar 1889 besprach das Mitglied des Cistercitenordens, Professor G. Timotheus *Ágh: Drei botanische Werke eines anonymen ungarischen Naturforschers.* Das erste Werk besteht aus 46 Bänden, von welchen nur 7 gegen Ende des verflossenen Jahrhunderts erschienen, während die übrigen 39 nur im Manuscripte vorhanden sind; das Werk hat den Titel: «Plantarum indigenarum et exoticorum Icones ad vivum coloratae»; 45 Bände bilden eine mit Abbildung versehene Botanik, 1 Band ist Register, das viele interessante Sachen enthält. Das zweite Werk verfertigte der Verfasser i. J. 1823: «Icones Plantarum rariorum regni Hungariae». Sein drittes Werk ist: Naturgeschichte der Gift- und verdächtigen Pflanzen von K. F. M. Pressburg 1823. Der Vortragende hofft, durch neue Nachforschungen den Namen des unbekannten Autors auffinden zu können.

Den 20. Februar las Dr. Géza v. *Horváth: Ameisen, die aus Papier bauen.* Aus den Mitteilungen des Vortragenden lässt sich ersehen, dass sogar schon die Ameisen zu den Papierconsumenten gehören. Man fand in der Ortschaft *Nagy-Szelezsény* im Comitate Bars, zwischen solchen Schriftstücken, die seit Jahren in einem unbewohnten Hause lagen, ein aus flachen und breiten Zellen-Höhlungen bestehendes Gebilde von etwa einem halben

Digitized by Google

Meter Länge, von dem Niemand wusste, wass es wäre, oder wie es dahin gekommen wäre. Das Mitglied unserer Gesellschaft, Leopold *Bodó* sandte das Gebilde ein, damit es näher untersucht würde. Vortragender hat nun gefunden, dass das Gebilde eigentlich ein Ameisennest sei, das sich die Ameisen aus den erwähnten Schriften zusammengebaut hatten. Sie mussten dazu vorher das Papier zernagen und bildeten aus dieser zerfaserten Masse, mittels ihres Speichels als Klebemittel die Wände, Höhlungen und Gänge. Vortragendes zeigt ein grösseres Stück von diesem sonderbaren Nest und damit auch die bauende Ameisenart (Tetramorium caespitum). Dass die Ameisen in dieser Weise bauen und als Baumaterial gerade Papier gebrauchen, hat man bisher noch nirgends beobachtet. Im Anschlusse hieran erwähnte Vortragender die in faulen Baumstämmen hausenden grossen Pferdeameisen und skizzirt in grossen Zügen die Lebensweise der Ameisen.

Den 20. März 1889 las Dr. Josef v. *Szabó: Ueber neuere Opalfunde in Vörösvágás.* Vörösvágás im Comitate Sáros ist ein berühmtes Opalbergwerk, in welchem man unlängst auf eine grosse Menge auffallend schöner Edel-Opale stiess. Vortragender zeigt ein Handstück aus einem Funde bei Dubnik, wo man eine 15 Meter lange Spalte von etwa 2 Decimeter Dicke fand, die zum grössten Teile mit Milchopal gefüllt ist, doch an zwei Stellen von Edelopal durchsetzt wird. Das vorgezeigte Stück ist ein s. g. «oculus», während der wirkliche Edelopal bei den Besitzern des Bergwerkes, der Firma *Egger* in Budapest aufbewahrt wird. Schliesslich erwähnt Vortragender, dass man neuestens im Bergwerke zu Vörösvágás auf dem Pyrit gut ausgebildete gelbliche Krystalle von Baryt aufgewachsen gefunden habe.

Den 20. März 1889 las Dr. Franz *Schafarzik*, kön. Geologe, *Von den Eruptivgesteinen des Cserhátgebirges.* Vortragender wurde vor einiger Zeit von Seite der K. U. Naturw. Gesellschaft mit der Untersuchung der Gesteine dieses Gebirges betraut und will nun über die Ergebnisse seiner Forschungen Rechnung legen. Es scheint, dass die mineralischen Bestandteile der Laven dieses Gebirges sich bei zwei verschiedenen Gelegenheiten ausschieden. Die grösseren Magnetitkörner, die Anorthit-, die Hypersthen- und die Augit-Krystalle, in einzelnen selteneren Fällen auch das Olivin, der Zirkon und der Apatit bildeten sich wohl im Erdinnern, hingegen krystallisirten sich die kleinen Mikrolithe der glasartigen Ursubstanz als zweite Generation erst während des Lavagusses bis zum Erstarren desselben und auch noch später. Die Laven des Cserhát sind demnach mehr oder weniger glasartig-basische Pyroxenandesite.

Bezüglich des Alters dieser Gesteinsarten konnte Vortragender sich hauptsächlichst auf die günstigen Aufschliessungen bei Sámsonháza stützen, und glaubt mit gutem Grund behaupten zu können, dass diese Andesite älter sind, als der s. g. obermediterrane Leithakalk. Da aber die Andesite die untermediterranen Sandsteine und Rhyolith-Tuffe durchbrachen, so kann man die Zeit ihres Ausbruches mit Recht zwischen die Zeiten der unteren und oberen Mediterranstufe setzen.

Digitized by Google

Die geotectonische Formation des Cserhátes lässt darauf schliessen, dass seine Vulkane sich an der früheren obermediterranen Lagerung an tangentialen und radialen Spalten empordrängten.

Den 20. März 1889 demonstrirte Franz *Tausz: Ein neues Instrument zum Nachweise des Bodendruckes.* Der Apparat soll zur Demonstrirung der Gleichheit des Bodendruckes dienen, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule und die Bodenfläche unverändert bleibt. Der Vortragende schraubt Glasgefässe von verschiedener Form und von verschiedenem Rauminhalte, jedoch von gleicher Höhe auf ein mittels eines Gummihäutchens verschlossenes Bodenstück. Der Bodendruck wird durch eine farbige Flüssigkeitssäule in einem engen Röhrchen angezeigt.

Den 17. April 1889 las Dr. Ludwig *Ilosvay: Beiträge zur Kenntniss der Bildung von Ozon und salpetriger Säure und ihren Erkennungswirkungen*, und: «*Giebt es in der Luft Ozon?*» Vortragender demonstrirt vor Allem eine von ihm herrührende Modification der *Griess*'schen Reaction, welche es ermöglicht, selbst den tausendmillionstel Teil eines Milligrammes von salpetriger Säure in einem Cubiccentimeter Wasser nachzuweisen. Er wendet den bei dieser Reaction auftretenden rosafarbigen Farbstoff (bezüglich diese characteristische Farbe) auf die Reactionswirkung des Ozons und des Hydrogenperoxydes an. Er sucht mittels Versuche zu beweisen, dass bei schneller Verbrennung nicht — wie man bisher glaubte — Ozon, sondern salpetrige Säure entsteht, ferner dass wenn bei Verbrennung von Gasgemengen auch die geringste Spur von Nitrogen vorhanden ist, sich immer salpetrige Säure bildet. Auch in der ausgeatmeten Luft ist immer salpetrige Säure. Er bestrebte sich, mittels Experimente nachzuweisen, dass die in Luft überspringenden electrischen Funken aus den Bestandteilen nicht Ozon, sondern salpetrige Säure erzeugen. Vortragender glaubt nicht, dass sich während der Gewitter Ozon bildet, das keinen Nutzen in der Natur gewährt, sondern ist der Ansicht, dass das entstehende Product nichts anderes sei, als die im Haushalte der Natur so sehr wichtige salpetrige Säure. Den volständigen Inhalt dieser Arbeit siehe Arbeit siehe auf pp. 396—456 dieses Bandes.

Den 17. April 1889 las Dr. Béla *Lengyel* unter dem Titel: *Das Bild der Flamme auf der Flamme* über einen einfachen Vorlesungsversuch und demonstrirte auch denselben an einem auffallend einfachen Apparat. Der Versuch soll zur Verificirung des bekannten Satzes dienen, dass der Natriumdampf für diejenige Lichtgattung, welche er im glühenden Zustande selbst ausstrahlt, undurchsichtig ist. Wenn man also eine kältere Natriumflamme vor eine heissere Natriumflamme stellt, so wird die kältere Flamme, obwohl sie dieselbe Farbe hat, wie die wärmere, dennoch dunkel erscheinen auf dem hellen Hintergrund der heisseren Flamme.

Den 22. Mai 1889 sprach Géza *Bartoniek: Von der Fortpflanzung und Ausbreitung der electrischen Kraft.* Vortragender demonstrirt und erläutert die von dem deutschen Physiker *Hertz* vor Kurzem in der Berliner Akademie gezeigten Versuche über electrische Induction, aus denen folgt,

Digitized by Google

dass sich die electrische Induction in der Luft mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt, wie das Licht, dass die s. g. electrische Kraft sich strahlenförmig verbreite, dass man mit ihr dieselben Versuche anstellen kann, wie mit den Licht- oder Wärmestrahlen, nämlich die geradlinige Fortpflanzung, die Reflexion und Refraction. *Hertz* erzeugte mittels des *Rumkorff*'schen Inductionsapparates in einem Entlader von besonderer Form oscillirende Entladungen, welche in einem, in der Nähe befindlichen kreisförmigen, jedoch ungeschlossenen Leiter oscillirende Ströme hervorrufen, die man an winzigen überspringenden Funken erkennt. Vortragendem gelang es, mehrere dieser Versuche zu reproduciren (Vergl. auch pp. 217—219 dieses Bandes).

Den 22. Mai 1889 las Dr. Ludwig *Fialowsky: Erläuterung der Krystallfiguren mittels Spiegel.* Vortragender empfiehlt den Gebrauch von ebenen Spiegeln beim Unterrichte in der Mittelschule; man braucht nur ein Blatt oder wenige Blätter (Flächenteile des Krystalles) vor zwei oder drei rechtwinkelig zu einander stehenden Spiegel zu halten, um sofort die Symmetrie der Krystallform zu erkennen; ferner lassen sich die unsymmetrischen, und nicht vollständig symmetrischen Systeme aus der einfachen Spiegelung dreier verschiedener Schnitte der Krystallform ersehen. Zum Schlusse zeigt Vortragender eine eigene Pflanzenpresse vor, die anstatt aus Drahtgeflecht aus Rohrgeflecht besteht und deren Vorteil ihr geringes Gewicht ist.

Den 22. Mai 1889 las Karl *Schilberszky: Vererbung botanischer Abnormitäten* und besprach die Züchtungs-Versuche, die er in Bezug auf die Vererbung der Heterogamie des Kukurutzes (türkischer Mais) und der Fortpflanzung der mehrkeimigen Luzerne angestellt hatte. Hierauf zeigte er eine von ihm erdachte Befestigungs- und Bewegungsweise eines Vergrösserungsapparates, mittels welchem man die mikroskopischen Präparate in ihrer ganzen Ausdehnung besichtigen kann.

II*b*. Populäre Vorträge (Naturwissenschaftliche Soireen) hielten:

Den 9. November 1888 Otto *Herman: Von den nordischen Vogelbergen*, mit Demonstrationen.

Den 16. November 1888 Otto *Herman: Ueber die Mitternachtssonne.*

Den 30. November 1888 Dr. Josef v. *Szabó: Ueber das electrische Mikroskop*, mit zahlreichen und interessanten Demonstrationen.

Den 25. Januar 1889 Dr. Michael v. *Lenhossék: Das Gehirn, als Sitz der Seele.*

Den 27. März 1889 Dr. Eugen *Klupáthy:* Ueber Luftschiffahrt.

II*c*. Einen **populärwissenschaftlichen Vortragscyclus über die Thonindustrie** hielt Professor Dr. Vincenz Wartha an zehn Freitagsabenden zu Anfang des Jahres 1889 und illustrirte seine Vorträge durch Vorführung einer ausserordentlich grossen Anzahl der verschiedensten Gegenstände der Thonindustrie.

Digitized by Google

BERICHTE UBER DIE TÄTIGKEIT, DEN VERMÖGENSSTAND, DIE PREISAUSSCHREIBUNGEN, U. S. F.

DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN UND DER K. UNG. NATURWISSENSCHAFTLICHEN GESELLSCHAFT.

I. Ungarische Akademie der Wissenschaften.

1. Die XLIX. Jahresversammlung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften den 5. Mai 1889 eröffnete der zweite Präsident, Magnatenhausmitglied und Professor am Polytechnikum Dr. Josef Stoczek mit folgender Ansprache:

Hochgeehrte Versammlung!

Die Natur ist der Schauplatz ewiger Veränderungen, ununterbrochenen Vergehens und immerwährender Entwicklung, nicht allein in der unendlichen Welt der stofflichen Dinge, sondern auch in jener engumschränkten kleinen Welt, die wir das Reich des menschlichen Geistes nennen. Dort — in der Welt der Materie — halten einander Untergang und Entwicklung stets das Gegengewicht und das unerbittliche grosse Gesetz der Physik, das Princip der Erhaltung der Kraft, regelt den ewigen Wechsel der Veränderungen; hier — im Reiche des Menschengeistes — überholt die culturelle Entwicklung, wie die Geschichte beweist, fortwährend den Untergang und strebt mit bald langsamen, bald rascheren Schritten nach einem in noch unabsehbarer Ferne, aber jedenfalls in endlicher Höhe befindlichen Maximum.

Aber all dies gilt, natürlicherweise, nur bezüglich der Gesammtheit. Individuen, Gesellschaften, ja selbst ganze Nationen können so grosse Verluste treffen, welche nicht die sofortige Entwicklung, sondern nur eine längere Zeit vielleicht wieder ersetzen kann.

Wenn der Sturm über den Wald dahinbraust und wir die stolzesten Wipfel zerfetzt und die schönsten Stämme hingestreckt sehen, blicken wir mit trauervollem Gefühl über die Stätte der Verwüstung und fragen: wann wohl die neue Entwicklung für den Untergang Ersatz schaffen wird!

Unsere Akademie haben, seit ihrer letzten Festversammlung, so viele schwere Verluste betroffen, dass uns mit Recht das tiefste Gefühl der Trauer übermannt. Eine ungewöhnlich grosse Zahl unserer hervorragendsten Fach-

Digitized by Google

gelehrten ist aus unseren Reihen geschieden, und geschieden ist von uns, der an unserer Spitze einherschritt und wie ein neuer Atlas anderthalb Jahrzehnte hindurch die Sache der ungarischen Cultur auf seinen Schultern trug, — und der schönste Edelstein ist aus unserer Krone herausgefallen: der höchste Stolz unserer Akademie und die schönste Hoffnung unseres Vaterlandes.

Von so vielen Verlusten niedergebeugt, hat unsere Akademie beschlossen, ihre heutige feierliche Generalsitzung, von ihrer regelmässigen Gewohnheit abweichend, ausschliesslich der trauervollen Rückerinnerung zu weihen.

Doppelt traurig, geehrte Akademie, ist diese Stunde für mich, den Scheidenden; denn für mich ist sie nicht blos eine Stunde der Trauer, sondern auch des Abschiedes. Ich scheide jetzt endgiltig von dem ehrenvollen Platze, auf welchen mich das Vertrauen und Wohlwollen der hochgeehrten Akademie vor drei Jahren erhoben hat.

Der Abschied stimmt mich nicht deshalb traurig, weil ich von einem glänzenden Amte scheide, welches ich ohnehin nicht verdient habe und welches, unter den ausserordentlichen Umständen, ohnedies schon mit schier unerträglicher Wucht auf meinen hinfälligen Schultern lastete, sondern er ist mir deshalb traurig, weil ich fortan jener rührenden Kundgebungen aufrichtiger Zuneigung und aufrichtigen Wohlwollens beraubt sein werde, mit welchen mich die hochgeehrten Mitglieder der Akademie während meiner Vicepräsidentschaft überschütteten und welche ich bis zu meinem letzten Hauche als die schönsten Erinnerungen meines Lebens bewahren werde.

An die Stelle der Dahingeschiedenen und Müdegewordenen treten neue Kräfte, mit neuer Tatenlust und Begeisterung. Schön und richtig hat der neue Präsident unserer Akademie in seiner vorgestrigen Rede gesagt, dass sich an seinen Namen die Erinnerung an die Vergangenheit und die Hoffnung der Zukunft knüpfe. Die tiefe Gelehrsamkeit, die junge Begeisterung und die unermüdliche Arbeitslust unseres, einen glänzenden Namen tragenden neuen Präsidenten, im Vereine mit den, auf dem Boden der Verdienste erworbenen, reichen Erfahrungen unseres hochgeehrten neuen Vicepräsidenten, sind lauter Bürgschaften der schönen Zukunft.

So möge denn, geehrte Akademie, ich der Erste sein, der mit dem festen Tone der Ueberzeugung jenes Wort ausspricht, welches bald im ganzen Lande wiedertönen wird, jenes Wort, welches selbst mir noch gleichsam neue Kraft gibt, indem es sich meinen Lippen entringt, das Wort: «Es beginnt eine neue Aera der Ungarischen Akademie der Wissenschaften!»

Und somit erkläre ich die 49. feierliche Plenarversammlung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für eröffnet.

2. Den in derselben Versammlung verlesenen Jahresbericht des Generalsecretärs Domherrn Dr. Wilhelm Fraknói über die Tätigkeit der Ungarischen Akademie deé Wissenschaften geben wir im Folgenden wieder:

Digitized by Google

Geehrte Versammlung! Ich habe die Aufgabe, die vorjährige Geschichte der Akademie zu skizziren und vor Allem darzulegen, in wieweit die Ergebnisse unserer Tätigkeit unserm Berufe, die Wissenschaft in ungarischer Sprache zu pflegen und zu verbreiten, entsprochen haben. Doch bei einem Rückblick auf die bedeutenderen Momente der vorjährigen Geschichte unserer Anstalt fesselt unsere Aufmerksamkeit vor Allem eine erschreckend lange Reihe schwerer Verluste. Was wir geschaffen haben, schrumpft zusammen neben dem, was wir verloren haben. Darum gestatte mir die geehrte Versammlung bezüglich der Tätigkeit der Akademie einfach auf den in Druck erschienenen, unter die Anwesenden verteilten Bericht hinzuweisen, damit ich der heutigen Festsitzung den exceptionellen Charakter der Trauerfeier nicht zu rauben genötigt sei, den ihr die auf ihre Tagesordnung gesetzten Vorträge mit Recht verleihen, indem wir in der Liste unserer Todten nicht blos verdienstvollen Gliedern unseres; engeren akademischen Kreises, sondern zugleich den hervorragendsten Gestalten der nationalen Cultur und Wissenschaft begegnen. Wie ein entfesselter Orkan, der auf den Bergesgipfeln hundertjährige Eichen stürzt, hat der Tod auf den Hochgipfeln unseres nationalen öffentlichen Lebens unter den maassgebenden Führern des geistigen Lebens der Nation gewütet. In der Reihe unserer vierzehn Todten betrauert die Akademie, die Historische Gesellschaft, die Geographische Gesellschaft und alle drei Fachsectionen der Archäologischen Gesellschaft ihre Präsidenten.

Und wir betrauern ihn, der, durch den Rechtstitel seiner Geburt zur Leitung des staatlichen Lebens der Nation berufen, mit der edlen Ambition seines Geistes auch in der Welt der idealen Interessen eine herrschende Stellung anstrebte; den Erben der Sct. Stefanskrone, der, die kühnsten Träume der Dichter überfliegend, nicht blos ein Kenner, Verehrer und Gönner der ungarischen Literatur gewesen, sondern auch ein tätiger Arbeiter und bedeutender Factor derselben sein wollte; der auf seiner traurig beendeten kurzen Laufbahn bereits ein grosses Denkmal seines Talents und seiner schöpferischen Kraft in jenem Werke hinterlassen hat, welches die Kenntniss der Vergangenheit und Gegenwart unserer Nation auf der ganzen gebildeten Welt verbreitet.

Wie unberechenbar der Wert des Einflusses ist, welchen er einst auf dem Trone auf die geistige Entwicklung unserer Nation geübt haben würde, ebenso unermesslich ist auch in dieser Hinsicht die Schwere unseres Verlustes. Doch während wir der Vorsehung auch dafür Dank schulden, dass wir den Ruhm seines Namens und Wirkens auf den Geschichtsblättern unserer Nation, Literatur und Akademie verzeichnen dürfen: können wir auch in der Hoffnung Beruhigung suchen, dass das hohe Beispiel seiner, gegenüber der Sprache, Literatur und Kunst unserer Nation bewiesenen Verehrung und Anhänglichkeit eine unvergängliche Wirkung üben wird.

Und leider sind wir heute auch schon berechtigt, den Zoll der Pietät Demjenigen zu entrichten, der an der Erweckung und Pflege jener Gefühle

Digitized by Google

der Verehrung und Anhänglichkeit einen so grossen Anteil hatte; dem alten Meister, der vor Kurzem seinem fürstlichen Schüler in die Ewigkeit gefolgt ist; unserem ordentlichen Mitgliede Hyacinth Rónay, den die Wege seines an überraschenden Wendungen reichen Lebenslaufes zu Ihm führten. Er wurde in seinen Jugendjahren Mitglied jenes Benediktiner-Ordens, aus welchem vor neun Jahrhunderten auch der erste heilige Ungarkönig den Erzieher seines Erben wählte: er wurde ein Bewohner jenes Klosters, welches auf dem h. Martinsberg eine Wiege der ungarischen Gelehrsamkeit war. Als Professor wandte er sich den philosophischen Studien zu und führte zuerst in unserem Vaterlande die naturwissenschaftliche Richtung in die Philosophie ein, in Werken, die durch gewählte Sprache und anziehende Darstellung hervorragten. Die Bewegung des Freiheitskampfes entzieht ihn dem Kreise seiner abstrakten Studien und macht ihn zum Dolmetsch und Wecker der nationalen Aspirationen. Bald folgen die traurigen Jahre des Exils. Aber er weiss sich auch in der fremden Welt der Themsestadt eine achtungswerte Stellung zu erringen und ergreift von neuem die Feder, um eine ganze Reihe naturwissenschaftlicher Arbeiten zu schaffen. Als ihm dann nach anderthalb Jahrzehnten die Heimkehr ins Vaterland gestattet ist, beruft ihn die Akademie zur Stellung eines Classensecretärs. Und mir, seinem Nachfolger auf diesem Posten, sei es gestattet, seiner musterhaften Genauigkeit in der Verrichtung seiner amtlichen Agenden zu gedenken. Hier in unserem Kreise traf ihn, auf Empfehlung des Regierungspräsidenten Ungarns, die ehrende Aufforderung, dem ungarischen Tronerben Vorträge über Ungarns Geschichte zu halten.

Und indem er die grossen Ereignisse und Lehren unserer nationalen Vergangenheit enthüllt, wird er auch seiner eigenen historischen Bedeutsamkeit inne. Er beginnt ein Tagebuch zu führen, das an Interesse und Wichtigkeit in dem Maasse zunimmt, in welchem der Schreiber desselben, in Folge des immer fester werdenden Vertrauens zu ihm, mit der Herrscherfamilie in immer innigere Verbindung tritt. Dieses sein in acht Bänden gedrucktes Tagebuch ist unzweifelhaft sein wertvollstes Werk und zugleich das bedeutendste Product der ungarischen Memoiren-Literatur. Das Werk des Geschichtschreibers des nach vierthalb Jahrhunderten wieder ungarisch gewordenen königlichen Hofes wird, so lange die Nation lebt, seinen Wert nicht verlieren und das Andenken seines Autors pietätvoll bewahren.

Das patriotische Selbstgefühl mag in den Eroberungen des nationalen Geistes, von welchem Rónay's Stellung und Tagebuch Zeugniss ablegt, berechtigte Befriedigung finden; die höchsten Bürgschaften der Kraft und Herrschaft dieses Geistes findet es aber in der Verbreitung und Hebung der nationalen Cultur. Und hinsichtlich der Schaffung dieser Bürgschaften konnte Niemand einen grösseren Eifer aufweisen, als der verewigte Präsident unserer Akademie, August Trefort. Während jene herrlichen Männer, die vor ihm für dieselben Ideale glühten, nur das Feld vorbereiteten oder

Digitized by Google

die Grundsteine legen konnten, fiel ihm das Glück der grossen Schöpfungen als Anteil zu. Denn seinen hohen Ideen und seinem flammenden Eifer standen durch eine Reihe langer Jahre die Mittel der Macht zu Gebote. Mit denselben schuf seine unerschütterliche Zuversicht und rastlose Tatkraft Institutionen, welche, Jahrhunderte alte Versäumnisse nachholend, die Keime jahrhundertelanger Lebens- und Entwicklungsfähigkeit in sich tragen. Eine würdige Denkrede wird uns seine vielseitige Tätigkeit vorführen, welche von den niedrigen Bänken der Elementarschule bis zu den hohen Lehrstühlen der Universität, von den primitiven Bedürfnissen des Gewerbes bis zu den erhabensten Kunstschöpfungen des religiösen Lebens hinanreichte. Und wie den Heerführer nach blutigen Schlachten, so umgeben auch sein Grab in grosser Zahl Diejenigen, die mit ihm hier in der Akademie, im öffentlichen Unterrichtswesen, in der Erhaltung der Kunstdenkmäler Hand in Hand strebten und kämpften.

Als nahezu vor einem halben Jahrhundert, beim Morgenrot des nationalen Erwachens, ein Strahl der Begeisterung die seit Jahrhunderten stumm stehenden Marmorsäulen unserer Cultur, die Denkmäler unserer mittelalterlichen Architectur ertönen machte, war unser College, das ordentliche Mitglied Emerich Henszlmann, ihr erster Dolmetsch. Den empfänglichen Geist des ästhetischen Studien obliegenden Jünglings ergriff die erhabene Kunst des gothischen Domes seiner Geburtsstadt Kaschau. Seine 1846 mit Abbildungen veröffentlichte Beschreibung desselben bildet den Ausgangspunkt unserer kunsthistorischen Literatur. Nach dem Vorüberbrausen des Unabhängigkeitskampfes widmete er die Jahre des Exils im Auslande dem Studium der gothischen Kunstdenkmäler. Sein scharf beobachtender Geist machte in der Erforschung der Grundprincipien der Architectur-Systeme bedeutungsvolle Entdeckungen. Sein französisch herausgegebenes Werk «Théorie des Proportions» erregte zu seiner Zeit grosses Aufsehen. In sein Vaterland heimgekehrt, widmete er seine ganze Arbeitskraft der Bekanntmachung der architectonischen Kunstdenkmäler. Die in den letzten fünfundzwanzig Jahren erschienenen archäologischen Publicationen der Akademie sind grösstenteils sein Werk. Und unter denselben nehmen seine Arbeiten über die Stuhlweissenburger, Fünfkirchner, Kisbényer und Leutschauer Kunstdenkmäler — Ergebnisse umfassender, gründlicher Forschungen — den ersten Platz ein. Am Abend seines Lebens kehrte er zum berühmten Meisterwerk seiner Vaterstadt zurück und begann in einem grossen Werke die reifen Früchte der Studien eines langen Lebens niederzulegen. Die Archäologische Commission der Akademie liess eine ganze Reihe prächtiger Kunstbeilagen anfertigen, damit das Werk seinem Gegenstande angemessen und den Anforderungen der europäischen Fachliteratur entsprechend erscheinen könne. Aber die Vorsehung versagte ihm die Erfüllung seines letzten Wunsches und die Aufgabe, das von ihm Geplante auszuführen, wird einem Andern zufallen.

Er hob die ungarische Archäologie mit seinen Arbeiten vollständig

Digitized by Google

auf die Höhe des europäischen Niveaus. Er hielt jedoch stets nur den engen Kreis der berufenen Fachmänner vor Augen. Darum war es für die Entwicklung dieser Wissenschaft ungemein vorteilhaft, dass gleichzeitig mit ihm, ihn glücklich ergänzend, auf demselben Gebiete das ordentliche Mitglied Florian RÓMER wirkte, dessen Individualität in hervorragendem Maasse die zur Verbreitung der Wissenschaft und Erweckung des allgemeinen Interesses erforderlichen Eigenschaften besass. Er wusste mit seiner edlen Begeisterung, mit der elektrisirenden Wirkung seiner Worte und mit seiner gütevollen Gemütlichkeit, sowohl auf dem Lehrstuhl wie im Privatverkehr, einen grossen Teil des Landes bereisend, ein ganzes Heer berufener Jünger und eifriger Mitarbeiter um sich zu schaaren, mit ihnen und durch sie die Kenntniss und Wertschätzung der Denkmäler der Vergangenheit zu verbreiten. Eine grosse Wirkung übte er in dieser Richtung mit seiner literarischen Tätigkeit, insbesondere mit der Gründung des bis heute in der Publication der Akademie erscheinenden «Archæologiai Értesitő» (Archäologischer Anzeiger) und dem auch die prähistorische Altertumskunde umfassenden «Műrégészeti kalauz» (Kunsthistorischer Wegweiser), welchen die Kritik mit Recht den vorzüglichsten Handbüchern zuzählte. Er durchwanderte das ganze Gebiet der Archäologie und erwarb sich in mehreren Teilen derselben bei uns den Ruhm der erfolgreichen Initiative. Er bereicherte auch die Kirchen- und Kulturgeschichte unseres Vaterlandes mit mehreren Arbeiten, stets von den Eingebungen warmer Vaterlandsliebe getrieben.

Einen verdienstvollen Arbeiter der Culturgeschichte unseres Vaterlandes verloren wir auch im ordentlichen Mitgliede Wolfgang DEÁK. Er leistete mit seinen Studien über Schmuckgegenstände und Gewerbeleben, seiner Sammlung der Briefe der Frauen des 16. und 17. Jahrhunderts und seinen Biographien mehrerer hervorragender Gestalten dieser Epoche nützliche Dienste. Mit Vorliebe wandte er seine Aufmerksamkeit seinem Geburtslande Siebenbürgen zu.

Bald nach ihm stieg ein anderer vorzüglicher Geschichtschreiber dieses Landes, das Ehrenmitglied Baron Gabriel KEMÉNY in das Grab, der die Literatur mit wertvollen Monographien bereicherte und daneben, sowohl mit seinen publicistischen Arbeiten, als auch in seinen amtlichen Stellungen, ein hervorragender Factor unseres öffentlichen Lebens war.

Neben der Aufhellung der Vergangenheit des Landes stand auch die wissenschaftliche Erforschung seiner physischen und geographischen Verhältnisse stets in der ersten Reihe der Aufgaben der Akademie. Gerade ihre Betrauungen führten den Begründer der modernen geographischen Literatur in unserem Vaterlande, das ordentliche Mitglied Johann HUNFALVY, zur Lösung dieser Aufgaben. Indem er, mit der alten, starren topographischen Richtung brechend, die Geographie einerseits mit den physischen, anderseits mit den ethnologischen Wissenschaften in Verbindung brachte, verlieh er derselben einen lebendigen Pulsschlag. Sein Werk: «Darstellung der physischen Verhältnisse Ungarns» ist in der ungarischen geographischen

Digitized by Google

Wissenschaft epochemachend. Noch grössere Bedeutung würde seine «Allgemeine Geographie», von welcher zwei Bände erschienen, gehabt haben, wenn er sie hätte vollenden können. Der wissenschaftliche Wert seiner Arbeiten fand angemessene Würdigung seitens der ausländischen Fachkreise, vor denen er auf den internationalen geographischen Congressen unser Vaterland würdig repräsentirte.

Auf einem anderen Gebiete erwarb sich die Wertschätzung der europäischen Fachkreise die Tätigkeit, welche das ordentliche Mitglied Josef Lenhossék in der anatomischen Wissenschaft entwickelte. Die Zahl seiner, grossenteils von unserer Akademie edirten, auch deutsch und französisch erschienenen Arbeiten überstieg vierzig.

Unsere medizinische ungarische Literatur verlor ihren fruchtbarsten Arbeiter durch den Tod des ordentlichen Mitglie des Koloman Balogh, eines hervorragenden Vertreters der neuen medicinisch-naturwissenschaftlichen Schule, der durch eine lange Reihe vornehmlich dem Gebiete der Physiologie und Histologie angehörenden selbstständigen Arbeiten zur Förderung der Wissenschaft beitrug und ausserdem mit einer grossen Anzahl umfangreicher zusammenfassender Werke unsere Literatur bereicherte.

Die Erhaltung der naturgemässen Wechselwirkung zwischen der Wissenschaft und dem Leben bildet eine wesentliche Aufgabe der wissenschaftlichen Gesellschaften. Unsere Akademie hat dieselbe sowohl bei ihren Preisausschreibungen und Publicationen, als auch bei der Wahl ihrer Mitglieder stets vor Augen gehalten. Auch in der Reihe unserer vorjährigen Todten betrauern wir Mehrere, welche durch Anwendung und Verwertung der Errungenschaften der Wissenschaft im praktischen Leben dem Gemeinwohle Dienste leisteten. So haben die correspondirenden Mitglieder: Valentin Ökröss durch seine Gesetz-Commentare, Wilhelm Zsigmondy auf dem Gebiete des Bergbaues, Johann Kriesch im Bereiche der Fisch- und Bienenzucht, Géza Halász im Sanitätswesen sich Verdienste erworben.

Wieviel edle Begeisterung und ausharrende Kraftanstrengung, wieviel Erfolg und Verdienst, wieviel Erwartung und Hoffnung ging mit unseren vierzehn Todten zu Grabe! Aber die Trauer und der Schmerz, welcher die Feier ihres Andenkens erneuert, ermangeln nicht der Elemente der Beruhigung und des Trostes. Wir sehen, dass sie, die den ewigen Gesetzen des vergänglichen Erdenlebens als Opfer fielen, das Capital der Cultur, der Kraft und des Ruhmes der Nation mit unvergänglichen Werten vermehrt haben. Und wir können sehen, dass im Lebenslaufe aller Derjenigen, die der Wissenschaft neue Richtungen anwiesen und bedeutende Werke schufen, die Directive, Aneiferung und Unterstützung der Akademie einer der vornehmsten Factoren gewesen. Von der Anerkennung, mit welcher angesichts der Bahre unserer hingeschiedenen Collegen die gerührte öffentliche Meinung nie kargt, gebührt auch der Akademie ihr Anteil. Und an das Bewusstsein der treu erfüllten Pflicht knüpft sich zugleich die zuversichtliche Hoffnung, dass des Baumes, den der rauhe Wintersturm seiner schönsten Früchte und seines

Digitized by Google

herrlichsten Laubschmuckes beraubte, noch eine lange Reihe sich verjüngender Lenze harrt.

3. In der Sitzung des Directionsrates vom 28. Januar 1889 unterbreitete der zweite Präsident, Magnatenhausmitglied und Professor am Polytechnikum, Dr. Josef *Sztoczek* die von der Ung. Bodencreditanstalt den 31. December geschlossene Bilanz, das Gewinn- und Verlust-Saldo der Akademie, ferner die von derselben Anstalt angefertigten Ausweise über die Wertpapiere, Stiftungen, Fonds, Einnahmen und Ausgaben, und über die neu eingeflossenen Stiftungen und Legate.

Der Bericht über den Vermögensstand den 31. December 1888 und über die Einnahmen und Ausgaben im Jahre 1888 lautet wie folgt:

I. *Vermögen der Akademie Ende 1888.*

Die von der Ungarischen Bodencreditanstalt den 31. December 1888 abgeschlossene Vermögensbilanz weist auch heuer eine bedeutende Steigerung des Vermögens der Akademie auf.

Vermögen der Akademie

Den 1. Januar 1888	2.212,249 fl. 56 kr.
Den 1. Januar 1889	2.262,287 « 33 «
Zunahme	50,037 fl. 77 kr.

A) *Activum.*

1. In beiden Posten ist der Wert des Akademie-Palastes und des Zinshauses in runder Summe mit 1.000,000 fl. angenommen.

2. Die sonstigen Immobilien der Akademie sind das zum *Zsivora*-Legat gehörige Gut bei *Illiny* im Neograder Comitat, ferner die liegenden Güter in den Comitaten Bereg, Bács und Zemplén, zusammen im Werte von 80,425 fl. 44 kr.

3. Wert der *ausserhalb* der Akademie befindlichen *Stiftungen:*

Den 1. Januar 1888	247,597 fl. 33 kr.
Den 1. Januar 1889	244,547 « 33 «

Die Abnahme wurde durch Einzahlung einer Stiftung von 3000 Gulden hervorgerufen.

4. Courswert der im Besitze der Akademie befindlichen *Wertpapiere:*

Den 1. Januar 1888	924,752 fl. 71 kr.
Den 1. Januar 1889	964,325 « 45 «

5. Verschiedene Forderungen der Akademie ... ... 88,551 fl. 03 kr.
6. Rückständige Interessen und Mietzinse, Vorschüsse und im vorhinein bezahlte Gebühren ... ... 9,130 « 05 «

Digitized by Google

B) *Passivum.*

1.	Die von der Akademie verwalteten Fonds ...	110,652 fl. 09 kr.
2.	Verschiedene Forderungen und für 1889 im Vorhinein bezahlter Mietzins...	14,039 « 88 «

Hieraus ergiebt sich der obenerwähnte Vermögensstand.

C) Im Laufe des Jahres 1888 eingeflossene *Spenden* und *Legate.*

1.	Stiftung des weil. Mitgliedes Paul *Szõnyi*	12,500 fl. — kr.
2.	Legat der weil. Witwe Stefan *Bezerédj* auf den Namen ihres Mannes ... ... 2000 k. u. k. Ducaten.	
3.	Legat des weil. Constantin *Rökk* in 4% Pfandbriefen der Ung. Bodencreditanstalt	10,000 « — «
4.	Stiftung des Heinrich *Lévai de Kistelek* in Ung. Papierrente	10,000 « — «
5.	Legat des weil. Josef *Bukovinszky*	5,155 « 87 «
6.	« « « Johann *Soltész-Nagy*	1,600 « — «
7.	« « « Mitgliedes Johann *Danielik*	1,000 « — «
8.	Stiftung des Alexander *Brencsán* (Ung. Papierrente)...	1,000 « — «
9.	Legat des weil. Emerich *Kiszely*	832 « 92 «
10.	Spende des Mitgliedes Wilhelm *Fraknói* 100 k. u. k. Ducaten.	
11.	Legat des weil. Mitgliedes Géza *Halász*	500 « — «
12.	« « « Ludwig *Nándsy*	400 « — «
13.	« « « Paul *Thanhoffer*	400 « — «
14.	« « « Michael *Kovacsóczy*...	200 « — «
15.	« « « Adolf *Goldberger*...	100 « — «
16.	« « « Ladislaus *Koszgleba*	100 « — «
17.	« « « Paul *Tóth*	100 « — «
18.	« « « Ignaz *Hanzély*...	50 « — «
19.	« der « Frau Anton *Heidrich*...	50 « — «
20.	« des « Paul *Kovács*	25 « — «
	Zusammen	44,013 fl. 79 kr.

und 2100 k. u. k. Ducaten.

II. *Einnahmen der Akademie im Jahre 1888.*

Der Voranschlag enthielt	135,500 fl. — kr.
Tatsächlich flossen ein*	144,723 « 63 «
Einnahmemplus	9,223 fl. 63 kr.

Der Voranschlag und die Einnahmen waren detaillirt wie folgt:

* Mit Ausnahme der Stiftungen und Legate.

Digitized by Google

	Voranschlag	Einflossen
a) Zinsenerträgniss der Stiftungen...	10,000 fl.	11,084 fl. 42 kr.
b) Erträgniss der Wertpapiere ...	46,200 «	56,405 « 68 «
c) Mietzins...	40,000 «	39,639 « 10 «
d) Erträgniss sonstiger Immobilien	1,500 «	1,050 « — «
e) Verkauf von Büchern...	3,300 «	2,657 « 06 «
f) Interessen von Forderungen ...	3,000 «	3,387 « 37 «
g) Landes- u. ministerielle Dotationen	31,500 «	30,500 « — «

III. *Ausgaben der Akademie im Jahre 1888.*

Der Voranschlag enthielt ... ... 134,000 fl. — kr.
Tatsächlich verausgabt wurden ... 132,767 « 44 «

Der Voranschlag und die Ausgaben sind detaillirt wie folgt:

	Voranschlag	Ausgabe
a) Personalbezüge	25,600 fl.	25,394 fl. 54 kr.
b) Jahrbuch, Anzeiger, Almanach ...	2,000 «	2,173 « 98 «
c) I. Classe und deren Commissionen ...	15,000 «	15,000 « — «
d) II. « « « « ...	28,150 «	28,150 « — «
e) III. « « « « ...	14,950 «	14,950 « — «
f) Unterstützung der Bücherverlagsunternehmungen der Akademie, der Kgl. U. Naturw. Gesellschaft und der K. Gesellschaft der Aerzte	5,000 «	5,000 « — «
g) Herausgabe der Reden Stefan Graf Széchenyi's, Beitrag	800 «	691 « 67 «
h) Preise...	5,000 «	3,704 « 70 «
i) Unterstützung der «Budapesti Szemle» (Budapester Revue)	2,800 «	2,800 « — «
j) Pränumeration auf die «Ungarische Revue»	1,500 «	1,500 « — «
k) Pränumeration auf die «Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn»	1,500 «	1,500 « — «
l) Pränumeration auf das «Bulletin de l'Académie Hongroise»	200 «	— « — «
m) Bibliothek und Handschriftensammlung	7,200 «	7,376 « 56 «
n) Instandhaltung des Akademiepalastes und des Zinshauses	5,000 «	5,000 « — «
o) Steuer...	11,500 «	11,689 « 60 «
p) Interessen der von der Akademie verwalteten Fonds	4,000 «	3,549 « 61 «
q) Rechtsvertretung, Bureau, Vermischtes	4,000 «	4,286 « 78 «

Digitized by Google

IV. *Für wissenschaftliche Zwecke verausgabte die Akademie im Jahre 1888.*

1. Autorenhonorare	20,211 fl.	— kr.
2. Preise und Remunerationen	5,300 «	— «
3. Unterstützung wissenschaftlicher Untersuchungen und Reisen	4,150 «	— «
4. Unterstützung wissenschaftlicher Zeitschriften und sonstiger literarischer Unternehmungen	18,110 «	— «
5. Druckkosten	33,221 «	— «
6. Kunstbeilagen	2,186 «	— «

V. *Voranschlag für 1889.*

A) *Einnahmen.*

1. Interessen der Stiftungen	10,000 fl.
2. Ertrag der Wertpapiere	56,400 «
3. Mietzins	39,500 «
4. Erlös für verkaufte Bücher	3,000 «
5. Erträgniss sonstiger Immobilien	1,000 «
6. Zinsen von Forderungen	2,500 «
7. Landes-Subvention	40,000 «
Summe der veranschlagten Einnahmen	142,400 fl.

Anmerkung: Für 1888 waren veranschlagt 135,500 fl., tatsächlich flossen ein 144,723 fl. 63 kr.

B) *Ausgaben.*

1. Personalbezüge	25,800 fl.
2. Jahrbuch, Anzeiger, Almanach u. s. f.	2,500 «
3. I. Classe und ihre Commissionen	16,830 «
4. II. « « « «	29,990 «
5. III. « « « «	16,780 «
6. Büchereditionsunternehmungen	5,000 «
7. Herausgabe der Werke und der Correspondenzen Graf Stefan *Széchenyi's*	500 «
8. Preise	4,000 «
9. Unterstützung der «*Budapesti Szemle*» (*Budapester Revue*)	2,800 «
10. Pränumeration auf die «*Ungarische Revue*»	1,500 «
11. Pränumeration auf die «*Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn*»	1,500 «
12. Bibliothek und Manuscripten-Archiv	8,000 «
13. Instandhaltung der Baulichkeiten der Akademie	6,700 «
14. Vermischte Ausgaben	4,500 «
15. Steuer	11,500 «
16. Interessen nach den von der Akademie verwalteten Stiftungen	3,000 «
17. Tilgung der Schuld für Ausschmückung des grossen Prunksaales	1,500 «
Summe der veranschlagten Ausgaben	142,400 fl.

Digitized by Google

Anmerkung: Für 1888 waren veranschlagt 134,000 fl., tatsächlich ausgegeben wurden 132,767 fl. 44 kr.

4. *Die Anzahl der Mitglieder der Ungarischen Akademie der Wissenschaften betrug zu Ende des Jahres 1889 insgesammt 305.*

Von diesen waren *21* Ehrenmitglieder, *54* ordentliche, *143* correspondirende und *87* auswärtige Mitglieder.

Auf die einzelnen Classen verteilten sich die Mitglieder wie folgt:

Die *I.* (sprach- und schönwissenschaftliche) Classe zählte *6* Ehren-, *12* ordentliche, *35* correspondirende und *27* auswärtige, zusammen *80* Mitglieder.

Die *II.* (philosophisch-historische) Classe zählte *8* Ehren-, *21* ordentliche, *51* correspondirende und *35* auswärtige, zusammen *115* Mitglieder.

Die *III.* (mathematisch-naturwissenschaftliche) Classe zählte *7* Ehren-, *21* ordentliche, *57* correspondirende, *24* auswärtige, zusammen *109* Mitglieder.

Den Statuten der Akademie gemäss besteht der Status des Directionsrates der Akademie ausser den zwei Präsidenten und dem Generalsecretär aus 24 Mitgliedern; es ist hier eine Stelle vacant; der Status der Ehrenmitglieder aus 24, somit sind hier 3 Stellen vacant; der Status der ordentlichen Mitglieder aus 60, somit sind hier 6 Stellen vacant; der Status der correspondirenden Mitglieder aus 156, somit sind hier noch 13 Stellen vacant.

Von den 85 auswärtigen Mitgliedern der Akademie entfielen auf die jenseitige Hälfte der Monarchie 20, auf das deutsche Reich 18, auf Frankreich 19, auf Italien 10, auf England 9, auf Finnland 2, auf Russland 3, auf Schweden 2, auf Ostindien 4, auf die Schweiz 2, auf Holland, auf Portugal, auf Serbien und auf Amerika je 1.

Durch den Tod hat die Akademie im Jahre 1888 und bis Ende December 1889 zusammen die folgenden Mitglieder verloren: Den Judex Curiæ Paul Baron *Sennyei*, den Domherrn Johann *Danielik*, den Domherrn Karl *Somogyi*, den Historiker Wolfgang *Deák*, den Gelehrten auf dem gesammten Gebiete der Heilkunde Koloman *Balogh*, den Arzt Géza *Halász*, ihren Präsidenten, Minister für Cultus und öffentlichen Unterricht August Trefort, den Zoologen Johann *Kriesch*, den Historiker und Communicationsminister Gabriel Baron *Kemény*, den Anatomen Josef *Lenhossék*, den Kunsthistoriker Emerich *Henszlmann*, den Geographen Johann *Hunfalvy*, den Historiker Johann *Paur*, den Montangelehrten und Bohrer vieler artesischer Brunnen Wilhelm *Zsigmondy*, den Rechtsgelehrten Valentin *Ökröss*, den Kronprinzen Erzherzog Rudolf, den Archäologen Florian *Römer*, den Philosophen und Bischof Hyacinth *Rónay*, den Historiker und Bischof Johann *Pauer*, den Schulmann Franz *Ney*, den Historiker Friedrich *Pesty*, den Historiker Johann *Kukuljevics*, den Topographen und Honvéd-Obersten August *Tóth*, den Rechtsgelehrten Stefan *Apáthy* und schliesslich knapp vor Jahresschluss den Mathematiker Eugen Hunyady. — Von den *auswärtigen* Mitgliedern: Heinrich Leberecht *Fleischer*, Josef *Tancic*, Rudolf *Clausius*, Josef *Jiricek*, Wilhelm *Schott*-

Digitized by Google

5. Die *Anzahl* der bis zum 14. April 1888 *geordneten Werke* der *Bibliothek* betrug zusammen *43,330.*

Die Anzahl der Zettel-Cataloge beträgt: *86.*

Die *Zunahme* der Bibliothek im Jahre 1888 stellte sich wie folgt

	Werke	Bände	Hefte	
a) In Folge *Tauschverkehrs* mit auswärtigen Akademieen, auswärtigen und vaterländischen wissenschaftlichen Gesellschaften (zusammen 178)	380	363	250	und 6 Karten.
b) Geschenke von Privatpersonen ...	387	233	231	und 1 Karte u. 4
c) Pflicht-Exemplare von 30 Druckereien	918	268	763	Photographieen.
d) Eigene Ausgaben der Akademie ...	57	40	77	
e) Angekauft	489	884	359	
Summe der ges. Zunahme im Jahre 1888	2231	1788	1653	

Hiezu kommen noch 9 Manuscripte, 6 Kartenwerke und 163 Schulprogramme in 199 Heften; ferner 138 ausländische und vaterländische Zeitschriften.

Im Lesesaal der Bibliothek benützten im Jahre 1888 8831 Personen 11,899 Werke; nach Hause entliehen 145 Personen 688 Werke.

Zusammen benützten also 8976 Personen 12,587 Werke.

Auch das Manuscripten-Archiv erfuhr eine entsprechende Zunahme.

Manuscripte wurden in der Akademie benützt von 65 Personen; ausserhalb der Akademie von 65.

Die Publicationen der Akademie wurden im Jahre 1888 *159* ausländischen und *179* inländischen Körperschaften, Akademieen, gelehrten Gesellschaften, Anstalten u. s. f. zugesendet.

6. *Die Preisausschreibungen der Akademie* (teils neue, teils schon vergangenes Jahr oder noch früher ausgeschriebene) sind wie folgt.*

I. *Von Seite der I. (sprach- und schönwissenschaftlichen) Classe:*

1. Graf Josef *Teleki*'scher Dramenpreis für 1889: 100 Ducaten. Ein Trauerspiel in Versform. Einsendungstermin der 30. September 1889. Zuerkennung den 19. März 1890. Das Nationaltheater hat das Aufführungsrecht.

2. Graf Josef *Teleki*'scher Dramenpreis für 1890: 100 Ducaten. Ein Trauerspiel in Versform. Einsendungstermin der 30. September 1890. Zuerkennung den 19. März 1891. Das Nationaltheater hat das Aufführungsrecht.

3. Graf *Karátsonyi*-Preis für 1889: 200 Ducaten. Lustspiele, hierzu gerechnet alle Arten der Lustspiele. Der Preis wird der relativ besten Arbeit nur dann zuerkannt, wenn dieselbe gleichzeitig in dramatischer, scenischer und sprachlicher Beziehung wertvoll ist. Im Falle der Verfasser dieselbe

* Die Preisarbeiten müssen, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, in *ungarischer Sprache* geschrieben sein.

Digitized by Google

innerhalb dreier Monate nicht herausgiebt, fällt das Verlagsrecht für zehn Jahre an die Akademie.

4. Graf *Kárátsonyi*-Preis für 1891: 200 Ducaten. Ernste dramatische Werke, hierunter Trauerspiele, historische, romantische, bürgerliche Bühnenstücke, dramatische Tendenzstücke verstanden. Der Preis wird der relativ besten Arbeit nur dann zuerkannt, wenn dieselbe gleichzeitig in dramatischer, sprachlicher Beziehung und vom Bühnenstandpunkte aus wertvoll ist. Einsendungstermin der 30. September 1891. Das preisgekrönte Werk bleibt Eigentum des Verfassers, wenn derselbe indess binnen drei Monaten keine Ausgabe des Werkes veranstaltet, so übergeht das Verlagsrecht für zehn Jahre an die Akademie.

5. Aus der Stiftung Franz *Kóczán's* v. *Túzberek:* 100 Ducaten. Ein Schauspiel (Drama oder Tragödie). Zeit der ungarischen Landnahme oder der Zeit der alten ungarischen Heerführer. Einsendungstermin der 30. September 1889. Den Preis erhält das relativ beste Werk. Die Bühnenfähigkeit und die Versform gilt als Vorzug.

6. Aus der Stiftung Franz *Kóczán's* v. *Túzberek:* 100 Ducaten. Ein Drama (Tragödie, Lustspiel oder einfaches Drama) aus der Zeit der Einführung des Christentums und der Gründung des ungarischen Königtums von Stefan dem Heiligen bis Béla dem Ersten). Einreichungstermin 31. Mai 1890. Die übrigen Bedingungen wie in 5.

7. Aus der *Gorove*-Stiftung: 100 Ducaten. (Zum zweiten Male.) Man wünscht die Geschichte der Aesthetik im Altertume und im Mittelalter. Einreichungstermin der 30. September 1889. Der Preis wird nur einem Werke von absolutem Werte zuerkannt. Das preisgekrönte Werk bleibt Eigentum des Verfassers; wird es aber innerhalb eines Jahres nicht herausgegeben, so fällt das Eigentumsrecht an die Akademie.

8. Aus der *Farkas-Raskó*-Stiftung: 100 Gulden. Man wünscht ein patriotisches Gedicht, dasselbe kann ein Hymnus, eine Ode, eine Elegie, ein Lied, eine Ballade, Novelette, ein Lehrgedicht oder eine Satire sein. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 6, doch ist der Termin der Herausgabe hier zwei Monate.

9. Aus der *Bulyovszky*-Stiftung: 200 Gulden. Eine Ode mit einem Stoff aus den patriotischen Kämpfen der ungarischen Nation. Einsendungstermin der 30. September 1890. Der Preis wird nur einer Arbeit von selbstständigem Werte zuerkannt.

10. Aus der Franz Graf *Nádasdy* junior-Stiftung: 100 Ducaten. Man wünscht ein episches Gedicht mit beliebigem historischen, sagenhaften oder modernen Stoff. Die Arbeit muss in Bezug auf Erfindung, Charakteristik, Composition, poetische Behandlung, Sprache und Verstechnik eine Zierde unserer Dichtkunst sein. Findet sich kein so wertvolles Werk unter den sich bewerbenden, so wird der Preis nicht ausgefolgt, sondern neu ausgeschrieben. Einsendungstermin der 30. September 1889. Das preisgekrönte Werk bleibt Eigentum des Verfassers, mit der Verpflichtung, dasselbe innerhalb eines Jahres herauszugeben.

Digitized by Google

11. Aus der *Lukács*-Stiftung: 1000 Gulden. Leben und Werke des Dichters Nikolaus Grafen *Zrínyi*. Offene Preisbewerbung; die Bewerber haben die Skizze und den Arbeitsplan ihrer Werke bis zum 31. Januar 1890 einzusenden und ein Probemanuscript beizuschliessen.

12. (Zum zweitenmale.) Aus der *Marczibányi*-Stiftung: 40 Ducaten. Charakteristische linguistische Eigentümlichkeiten des *Jordánszky*- und des *Érdy*-Codex. Verwandtschaft, Autoren, Entstehungsart. Einreichungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 7.

13. Aus der *Lukács*-Stiftung: 1000 Gulden. Eine detaillirte ungarische Phonetik und Formenlehre auf sprachgeschichtlicher Basis. Den Preis erhält nur eine selbständige Arbeit. Einreichungstermin der 30. September 1892. Im Uebrigen wie unter 7.

II. *Vom Seite der II. (philosophisch-historischen) Classe:*

1. Aus der Spende des Fürsten *Czartoryszky:* 1000 Gulden. Man wünscht die vergleichende Darstellung des ungarischen und des polnischen Staatsrechtes in ihrer Wechselwirkung, von Ludwig dem Grossen bis zum Ende des XVII. Jahrhunderts. Einsendungstermin der 30. September 1889. Der Preis wird nur einem Werke von absolutem Werte zuerkannt. Das preisgekrönte Werk bleibt Eigentum des Verfassers; wenn derselbe es aber innerhalb eines Jahres nicht herausgiebt, so fällt das Eigentumsrecht an die Akademie.

2. Aus der Moritz *Lukács*-Stiftung: 1000 Gulden. Man wünscht eine Geschichte der Erwerbung, des Verlustes und der Wiederangliederung der einzelnen Gebiete Ungarns. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

3. Aus der Spende des Akademiemitgliedes Anton *Pór:* 600 Gulden. Man wünscht die ungarländische Geschichte des Dominicaner-Ordens, das ist des Prediger-Ordens bis zur Schlacht bei Mohács. Einsendungstermin der 30. September 1890. Den Preis erhält nur eine Arbeit von selbstständigem Werte. Im Uebrigen wie unter 1.

4. Aus der *Lévay*-Stiftung: 500 Gulden. Man wünscht die Geschichte der Entwickelung der ungarischen leichten Reiterei (Huszaren) im XVII. und XVIII. Jahrhundert, und die Skizzirung der Einbürgerung dieser Reiterwaffe in die Heere anderer europäischer Staaten. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

5. Aus der Ladislaus *Bükk*-Stiftung: 1000 Gulden. Man wünscht die Geschichte der Dreiteilung Ungarns, mit einer genauen Karte, die Ungarns damaliges Bild präcise darstellt. Die Bewerber werden aufgefordert, den Plan und die detaillirte Skizze ihres Werkes bis zum 31. December 1889 einzusenden, und dazu einen Teil des Manuscriptes zur Ansicht beizulegen.

6. Aus der *Bezsán*-Stiftung: 1200 Goldgulden. Man wünscht das System der physiologischen Psychologie auf Grund der neuesten wissenschaftlichen Forschungen. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

Digitized by Google

7. Aus der *Gorove*-Stiftung: 100 Ducaten. Geschichte des heimischen und ausländischen Schulwesens. Einreichungstermin der 30. September 1890. Im Uebrigen wie unter 1.

8. Aus der *Fáy*-Stiftung des Pester ersten vaterländischen Sparcassen-Vereines 3000 Gulden: Das ungarische Staatsrecht in seiner heutigen Geltung. Dogmatische Darstellung dieses Staatsrechtes auf Grund der in den Gesetzen v. J. 1848 zur Geltung gelangten Staatsidee, und deren Weiterentwickelung. Das Werk mus auf dem Niveau der westeuropäischen Wissenschaft stehen und eventuell einer Uebersetzung in eine grössere Cultursprache wert zu sein. Einreichstermin der 30. September 1891. Der Preis wird nur einer solchen Arbeit zuerkannt, die das europäische Niveau der Wissenschaft hebt oder dasselbe wenigstens in jeder Beziehung erreicht und dabei der vaterländischen Wissenschaft einen Dienst leistet. Das preisgekrönte Werk bleibt Eigentum des Verfassers, er ist aber verpflichtet, dasselbe im Laufe eines Jahres in wenigstens 300 Exemplaren drucken zu lassen und drei gedruckte Exemplare dem Pester ersten vaterländischen Sparcassen-Verein gratis zu überlassen. Der Preis wird nur nach Erfüllung dieser Bedingungen ausgefolgt.

9. (Zum zweitenmale.) Aus der *Strokay*-Stiftung: 100 Ducaten. Man untersuche auf Grund statistischer Daten den Einfluss des Missbrauches von geistigen Getränken auf die zunehmende Anzahl der verbrecherischen Taten. Es wird im Anschlusse daran die Ermittelung derjenigen Vorkehrungen gewünscht, die teils auf legislatorischem Wege, teils ausserhalb desselben zur Unterdrückung oder wenigstens zur Milderung dieses socialen Uebels dienen könnten. Einreichungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 2.

10. Aus der *Strokay*-Stiftung: 100 Ducaten. Unter Beachtung der Rechtsgeschichte und des vergleichenden Rechtes sollen diejenigen Principien entwickelt werden, nach welchen eine den ungarländischen Verhältnissen am besten entsprechende Erbschaftsordnung und die Organisation einer zu deren Leitung und Ausführung berufenen Behörde zu schaffen wäre. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

11. Aus der Stiftung der Ersten Ungarischen Versicherungsgesellschaft: 500 Gulden. Man entwickele die Vorgeschichte und die finanziellen Resultate der nordamerikanischen Valuta-Frage. Einsendungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

12. Aus der Stiftung der Ersten Ungarischen Versicherungsgesellschaft: 500 Gulden. Man wünscht eine Darstellung der Geschichte der italienischen Valuta-Frage, deren finanzielle Resultate und volkswirtschaftliche Wirkungen. Einreichungstermin der 30. September 1890. Im Uebrigen wie unter 1.

13. Aus der *Dora*-Stiftung: 500 Gulden. Man wünscht die Darstellung und die volkswirtschaftliche Bedeutung des Getreide-Termin-Geschäftes und seinen Einfluss auf den Getreidehandel. Einreichungstermin der 30. September 1889. Im Uebrigen wie unter 1.

Digitized by Google

III. *Von Seite der III. (mathematisch-naturwissenschaftlichen) Classe:*

1. Der *grosse Preis der Akademie*, 200 Ducaten und der *Marczibányi*-Nebenpreis wird dem besten der im Cyclus 1883—1889 in ungarischer Sprache erschienenen mathematischen Werke zuerkannt; demnach werden die Verfasser aufgefordert, ihre Werke bis Ende Januar 1889 dem Generalsecretariat einzusenden, mit kurzer Angabe dessen, was sie für den charakteristischen Zug ihres Werkes halten.

Indessen hat diese Aufforderung keineswegs den Sinn, als ob eine nicht eingesendete Arbeit, von welcher die Mitglieder Kenntniss haben, nicht mitbewerben könnte; vielmehr kann, wenn die Arbeit in den Ausgaben der Akademie erschienen ist, oder deren Bibliothek schon eingesendet wurde, Berufung darauf geschehen, dass der Verfasser mit der betreffenden Arbeit concurriren will.

2. Man wünscht eine Zusammenstellung der bis zum Jahre 1831, das ist der bis zum Zeitpunkte der tatsächlichen Gründung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in ungarischer Sprache erschienenen Werke und Abhandlungen naturwissenschaftlichen Inhaltes, und deren eingehende Würdigung in inhaltlicher und sprachlicher Beziehung, mit besonderer Berücksichtigung der successiven Entwickelung der wissenschaftlichen Terminologie. Einreichungstermin der 31. December 1890.

Preis aus der von Moritz *Lukács* auf den Namen der Kristine *Lukács* gestifteten Stiftung 1000 Gulden. Im Uebrigen wie unter 1.

3. Man bestimme die Haupt-Brechungsexponenten der Gesteine bildenden Mineralien, wenigstens für Natrium-Licht.

Einsendungstermin der 31. December 1889.

Preis aus der *Vitéz*-Stiftung 40 Ducaten.

Im Uebrigen wie unter 1.

4. Man wünscht eine Monographie oder die monographische Behandlung eines solchen Capitels der Mathematik oder der mathematischen Physik, welches im wissenschaftlichen Fortschritte dieser Wissenschaften eine wichtigere Rolle spielt.

Die Akademie wünscht nicht gerade neue Resultate, sondern legt hauptsächlich auf die einheitliche, erschöpfende und selbstständige Darstellung und Bearbeitung Gewicht. Einsendungstermin der 31. December 1890.

Preis aus der auf den Namen Krisztine *Lukács* von Moritz *Lukács* gespendeten Stiftung 1000 Gulden. Im Uebrigen wie unter 1.

5. Es verbreitet sich in den westlichen Handelsplätzen und auch bei uns immer mehr und mehr die Ansicht, dass der Kleber-(Gluteïn)-Gehalt des ungarischen Weizens immer mehr und mehr abnimmt.

Man wünscht die Beantwortung der Frage: hat der Kleber-(Gluteïn)-Gehalt unseres Weizens in den letzten Jahrzehnten, und in welchen Anbaugebieten abgenommen, und in welchem Maasse bei den verschiedenen Bebauungsarten? Wenn er abgenommen hätte, mit welchen Mitteln könnte man ihn wieder auf den alten Wert bringen?

Digitized by Google

In Anbetracht der Ausdehnung des von dieser Frage berührten Wissensgebietes wird die Akademie eventuell auch einer solchen Arbeit den Preis zuerkennen, welche wenigstens in ihren wichtigeren Teilen die Lösung der Frage fördert.

Preis aus der *Lévay*-Stiftung 500 Gulden.

Einreichungstermin der 31. December 1892.

Im Uebrigen wie unter 1.

Alle einlaufenden Preisarbeiten haben den festgesetzten, allgemeinen Regeln der Preisbewerbung Genüge zu leisten; eine Arbeit, welche auch nur eine, selbst formelle Abweichung von denselben zeigt, ist schon dadurch allein von der Preisbewerbung ausgeschlossen.

---

7. *Präsidium und Bureau der Ungarischen Akademie der Wissenschaften* für das Triennium Mai 1889. — Mai 1892:

Präsident: Dr. Roland Baron *Eötvös:*
Vice-Präsident: Dr. Wilhelm *Fraknói;*
General- (ständiger) Secretär: Dr. Koloman v. *Szily.*

I. (sprach- und schönwissenschaftliche) Classe:
Präsident: Paul *Hunfalvy;* Classensecretär: Paul *Gyulay.*

II. (philosophisch-historische) Classe:
Präsident: Franz *Pulszky;* Classensecretär: Friedrich *Pesty.* †

III. (mathematisch-naturwissenschaftliche) Classe:
Präsident: Dr. Karl v. *Than;* Classensecretär: Dr. Josef v. *Szabó.*

II. Königlich Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft.

1. Der Vereinspräsident Dr. Koloman v. *Szily* eröffnete die 48. Jahres-(General-)Versammlung der Gesellschaft den 16. Januar 1889 mit folgender Ansprache über

Die sociale Bedeutung der Naturwissenschaften.

Geehrte Generalversammlung!

Unter den bei feierlichen Gelegenheiten gehaltenen und später durch die Presse verewigten Reden finden wir heute nicht blos im Auslande, sondern auch bereits zuhause immer solche Abhandlungen, welche die sociale Bedeutung der Naturwissenschaften und ihren Einfluss auf die Umgestaltung der Gesellschaft zum Thema wählen.

Diese Erscheinung kann uns nicht überraschen; sie ist natürlich, denn sie ist ein Ausdruck jenes dunklen, mehr instinctiven Vorgefühls, welches die Gesellschaft im Hinblick auf die Zukunft mit Besorgniss erfüllt. Das grosse Publicum gelangte ziemlich spät zum Bewusstsein dreier historischer Facta von eminenter Bedeutung. Diese vollzogenen Tatsachen, die sich nicht wegdisputiren und nicht abändern lassen, sind die Folgenden:

Digitized by Google

Das *ungestüme Vordrängen der Naturwissenschaften in den Kreis der menschlichen Erkenntnisse;*

der *unwiderstehliche Einfluss* der täglich bewunderungswürdigeren *technischen Errungenschaften* auf alle Verhältnisse des menschlichen Lebens und auf alle Schichten der Gesellschaft;

endlich die *allmälige Umgestaltung der ganzen Gesellschaft* in eine unbekannte, und eben deshalb Besorgniss erregende Form.

Man sucht einen gemeinsamen Ursprung oder einen causalen Zusammenhang zwischen den gleichzeitig auftretenden Erscheinungen und erblickt in den beiden letzten der erwähnten Tatsachen die Wirkung der ersten als Ursache.

Im Grossen und Ganzen ist es in der Tat so, doch wird das factische Verhältniss derselben zu einander selten richtig und — was noch schlimmer — noch seltener unbefangen beurteilt.

Manche finden den grössten Ruhm der Naturwissenschaften darin, dass sie «einen Einblick gestatten in die Werkstätte der Natur», dass sie uns das Wesen der Dinge und die Ursachen der Erscheinungen erklären. Ihre Resultate — so heisst es — führen zu einer neuen Weltanschauung und bedingen eine Umgestaltung der menschlichen Gesellschaft. Andere verherrlichen die Naturwissenschaft in ihrer Anwendung auf die Technik und auf die Medicin und erblicken ihr höchstes Verdienst in ihrer praktischen Anwendbarkeit.

Wieder Andere, die den wohltätigen Einfluss der Naturwissenschaften auf materiellem Gebiet zugeben, bestreiten denselben das Recht, sich in Fragen zu mischen, die nicht in den Bereich der Materie gehören. Sie beschuldigen die Naturwissenschaften, den Impuls zu gefährlichen philosophischen und socialen Theorien gegeben zu haben; der Materialismus, der Communismus, Socialismus, Atheismus, ja auch der Nihilismus sei ihnen zu verdanken.

Es ist wohl nicht nötig, hier des Weiteren auseinanderzusetzen, dass die Naturwissenschaften weder diese absurden Anklagen und Vorwürfe, noch jenes Lob verdienen, wenigstens nicht von dem Standpunkte, von welchem sowohl jene, wie diese erhoben zu werden pflegen.

Sie verdienen zuvörderst nicht das Lob, als machten sie uns tatsächlich mit dem *Wesen* der Dinge bekannt und als *erklärten* sie uns die Ursachen der Erscheinungen.

Der Mensch gelangt durch die Vermittlung der Sinne zur Kenntniss der Aussenwelt; auf Grund der so gewonnenen Eindrücke schafft er sich ein Bild von der Natur. Machen uns aber auch unsere Vorstellungen und die Begriffe, die wir uns bilden, mit dem *Wesen* der Dinge bekannt? Gewiss nicht! Unsere Anschauungen, unsere Begriffe sind nichts Anderes, als Wirkungen, welche die von uns beobachteten und wahrgenommenen Dinge auf unser Nervensystem und auf unser Bewusstsein ausüben. Jede Wirkung hängt notwendig nicht blos von der Natur des Dinges ab, von welchem sie

Digitized by Google

ausgeht, sondern auch von der Beschaffenheit des Objectes, auf welches sie übergeht. Ob uns z. B. die Sonnen-Strahlen als Licht- oder Wärmestrahlen erscheinen, hängt davon ab, ob wir sie mittels unserer Seh- oder Hautnerven empfinden. Die Qualität der sinnlichen Wahrnehmung ist keineswegs identisch mit der Qualität der äusseren Dinge; sie ist blos ein Symbol derselben. Vorstellung und objektive Wirklichkeit sind von einander so verschieden, wie die Buchstaben des Buches gegenüber den Lauten, welche sie bezeichnen. Wenn wir also sagen, dass wir «die Natur untersuchen», bezieht sich unsere Untersuchung lediglichauf die Symbole, auf die eigenen Vorstellungen, die wir uns von ihr bilden. Wenn wir jedoch diese Symbole richtig zu lesen verstehen, können wir unsere Handlungen so einrichten, dass sie den gewünschten Erfolg haben, d. h. dass die erwarteten neuen sinnlichen Eindrücke faktisch auftreten: wir können aus diesen Zeichen die *Gesetze* der sich vollziehenden Veränderungen herauslesen. Die Erkenntniss dieser Gesetze — so viel und nicht mehr ist die Aufgabe der Naturwissenschaften. Das Bestreben der Naturforscher ist blos auf die Feststellung der Tatsachen, auf ihre möglichst vollständige Beschreibung und auf die Beleuchtung des zwischen den Erscheinungen bestehenden Zusammenhanges gerichtet. Die Hypothesen, die wir zeitweise zum Behufe der Zusammenfassung in ein System aufstellen, sind vergänglich und sind die jeweiligen Marksteine der Wissenschaft der betreffenden Zeit. Ewig und constant sind allein die festgesetzten Tatsachen und die Gesetze. Was das *Wesen* der Dinge und die *Erklärung* der Erscheinungen anbelangt, da müssen wir uns schon ins «Ignorabimus!» fügen.

Der Kreis der Verantwortlichkeit, innerhalb dessen den Naturwissenschaften Lob oder Tadel gebührt, erstreckt sich nicht weiter, als darauf, ob ihre Methode zweckentsprechend ist, ob sie die Tatsachen richtig feststellen, und nicht wissentlich und absichtlich tendenziöse Unwahrheiten verkünden, ob sie die Erscheinungen richtig beschreiben und ob sie nicht zolche Hypothesen aufstellen und verteidigen, die mit den festgestellten Tatsachen im Widerspruch stehen?

Diese Fragen werden gewöhnlich bei Beurteilung der Wichtigkeit der Naturwissenschaft ausser Acht gelassen. Es ist wahr, dass die Naturforscher selbst diesbezüglich die strengsten Richter ihrer Forschung und ihrer Wissenschaft sind. Eine strenge Kontrole verwirft unerbittlich Alles, was auf irriger Beobachtung oder auf unrichtiger Folgerung beruht, und kennt den ältesten, ehrwürdigsten Hypothesen gegenüber keine Schonung. In Misskredit geratene Hypothesen lassen sich — in Ermangelung besserer — eine Zeit lang mit schwerer Not stützen und aufrecht erhalten, aber für die Dauer schützt weder die tausendjährige Tradition, noch die Autorität der grössten Namen das morsche Gebäude; es muss zusammenstürzen unter der Wucht der sich fortwährend erneuernden Stösse. Ein Beispiel dafür ist die Hypothese des Naturforscherkönigs Newton über das Wesen des Lichts und die Hypothese Cuvier's über die Constanz der Arten und über die

Digitized by Google

successiven Katastrophen. In anderen Wissenschaften verhindern oft sogenannte staatliche und sociale Interessen, ja nicht selten persönliche Rücksichten die Geltendmachung der ungeschminkten Wahrheit; nur die Naturwissenschaften suchen die reine Wahrheit ohne Respektirung aller ähnlichen Schranken und eben dadurch, dass sie ausser der Autorität der Wissenschaft keine andere anerkennen, üben sie unmittelbar den tiefsten Einfluss auf die Umgestaltung der Gesellschaft.

Wie ich bereits erwähnte, pflegt man jedoch die sociale Bedeutung der Naturwisenschaften gewöhnlich nicht von diesem allein berechtigten Standpunkt zu beurteilen, es wird vielmehr einerseits ihre praktische Verwertung und andererseits jene Wirkung ins Auge gefasst, mit welcher sie auf dem Gebiete der philosophischen und socialen Wissenschaften die Umgestaltung der Gesellchaft beeinflussen. Ebenso wie dem Producenten, der eine edle Frucht geliefert, weder Lob, noch Tadel gebührt für die Art und Weise, wie der Consument dieselbe zubereitet oder verwendet, so können die Naturwissenschaften nicht verantwortlich gemacht werden dafür, wozu die durch sie ermittelten Wahrheiten und Principien von den technischen, medicinischen, philosophischen und socialen Wissenschaften verwertet werden. Unter diesen Anwendungen pflegt man die technischen und medicinischen Wissenschaften zu verherrlichen, wei sie zumeist einem Zwecke dienen; sie verlängern das Leben des Menschen; steigern seine Bequemlichkeit, sein Wohlbefinden, seine materielle Macht; befreien ihn allmälig von der lästigen körperlichen Arbeit; sie fördern auf unberechenbare Weise Communication, Handel, Verkehr u. s. w. Doch bei dieser Verherrlichung vergisst man, dass es eben diese technischen Anwendungen sind, welche die gesellschaftliche Ordnung gefährden. Sie sind es, die den erbitterten Kampf, der in unseren Tagen zwischen Arbeit und Kapital entbrannt ist und den das grosse Publikum die »sociale Frage« der Gegenwart nennt, immer heftiger schüren und anfachen. Wie gesagt, trotzdem werden die Naturwissenschaften in ihren technischen Anwendungen verherrlicht, in ihren philosophischen und sociologischen Consequenzen verpönt, weil diese — so heisst es — zu Irrtümern und gefährlichen Theorien führen. Zugegeben, dies ist wirklich so, — verdienen deshalb die Naturwissenschaften den Vorwurf? Auch die Mathematik wird vielfach angewendet in den anderen Wissenschaften, so z. B. in der Astronomie und in der Statistik. Wie ganz anders ist die Rolle, welche die Mathematik hier und dort spielt! Doch wer möchte die mathematischen Wahrheiten zur Verantwortung ziehen für die häufigen Irrtümer und Missbräuche, die mit Ihnen in der Statistik begangen werden, oder wer möchte fordern, dass die Mathematik allenfalls in der Astronomie angewendet werde, weil sie dort zum Siege — doch nicht in der Statistik, weil sie hier häufig zu Irrtümern führt. Genau so steht es mit den philosophischen und sociologischen Anwendungen der Naturwissenschaften. Sie haben schon oft Anstoss erregt und werden auch in Zukunft häufig den Stein des Anstosses bilden, doch — errando discimus und per aspera itur ad astra! Diese

Digitized by Google

Wissenschaften tun wohl daran, dass sie nicht nur die Anwendung der naturwissenschaftlichen Methode, der Induction, sondern auch die Anwendung der naturwissenschaftlichen Wahrheiten versuchen. Es ist unmöglich, diesen Gang der Entwicklung zu hemmen oder in andere Bahnen zu lenken! Keine Macht kann es verhindern, dass die Naturwissenschaften sich weiter entwickeln und dass ihre Ergebnisse sowohl von den technischen, als auch von den socialen Wissenschaften angewendet werden. Dieser Entwicklungsprocess ist so notwendig und so unwiderstehlich, wie Ebbe und Flut und wie die Bewegung des Golfstromes. Und wer handelt unter solchen Verhältnissen richtiger: Derjenige, der seine Kleider zerreissend und seine Augen bedeckend die Decadenz der socialen Ordnung beklagt, oder Derjenige, der bestrebt ist, dass die unumgängliche Umgestaltung langsam, stufenweise und nicht — wie dies schon oft geschah — katastrophenartig hereinbreche. Man muss dem Publikum die Unumgänglichkeit der langsamen socialen Umgestaltuug begreiflich machen und man muss es mit jenen Grundwahrheiten bekannt machen, welche mit den ethischen Wahrheiten verschmolzen, die Bausteine der neuen socialen Ordnung bilden werden.

Dies, geehrte Generalversammlung, tut bereits seit vier Lustren die Naturwissenschaftliche Gesellschaft dem ungarischen Publikum gebenüber. Sie verbreitet die naturwissenschaftlichen Kenntnisse in immer weitere Schichten des Nationalkörpers und indem sie dies tut, erfüllt sie eine patriotische Mission, denn ausserdem, dass sie einen directen praktischen Nutzen bietet, hält sie auch ein ferneres Ziel vor Auge, indem sie die Nation langsam und unbemerkt auf die unausbleibliche Umgestaltung vorbereitet.

Dieses Princip war der Leitstern der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in der Vergangenheit; es muss es auch in der Zukunft bleiben.

2. Den in derselben Versammlung verlesenen Bericht des ersten Secretärs der Gesellschaft, Prof. Dr. Béla *Lengyel* über die Tätigkeit der k. ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft im Jahre 1888 geben wir, mit Hinweglassung einiger unwesentlicher Momente im Folgenden wieder:

Geehrte Generalversammlung!

«Die erste diesjährige öffentliche Sitzung nach den Sommerferien kann ich diesmal nicht wie sonst, mit dem Ausdrucke der Freude des Wiedersehens, sondern mit der Anzeige schwerer Verluste eröffnen» ... so sprach unser Vereinspräsident den 17. October 1887.

Der Sprecher gedachte nun in warmen Worten des ehemaligen Vicepräsidenten Koloman *Balogh*, des Ministers für Cultus und öffentlichen Unterricht August *Trefort*, der Ausschussmitglieder Johann *Kriesch* und Ludwig *Gruber* und des langjährigen Mitgliedes Josef v. *Lenhossék* (Vergl. die Necrologe im VI. Bande dieser Berichte, pp. 486—506); ferner des Geographen Johann *Hunfalvy*, des Arztes und gründenden Mitgliedes Rudolf *Bene*, der gründenden Mitglieder Gräfin Ludwig *Bathyány* und Paul *Somssich* und zahlreicher anderer langjähriger Mitglieder der Gesellschaft.

Digitized by Google

Der Sprecher bittet die Generalversammlung, ihrem Schmerz über den Verlust so zahlreicher und hervorragender Mitglieder protocollarisch Ausdruck verleihen zu wollen, was auch geschieht.

Geehrte Generalversammlung! Es war unsere Pflicht, unserer dahingeschiedener Mitglieder mit Pietät zu gedenken. Nachdem ich nun diesem Teil meiner Pflicht genügte, muss ich auch den anderen Teil erfüllen, nämlich Rechenschaft ablegen von der Tätigkeit unserer Gesellschaft im verflossenen Jahre.

Der Ausschuss hielt wie alljährlich, so auch heuer, seine regelmässigen Monatssitzungen und erledigte die laufenden Angelegenheiten. Es sei mir gestattet solcher Beschlüsse Erwähnung zu tun, die in Bezug auf die Tätigkeit der Gesellschaft wichtig waren.

Das kön. ung. Ministerium für Ackerbau, Handel und Gewerbe forderte unsere Gesellschaft auf, den Gesetzentwurf über Feldpolizei in Bezug auf schädliche Insecten zum Gegenstande eingehender Studien zu machen und etwaige Bemerkungen kund zu geben. Der Ausschuss entsprach bereitwillig dieser Aufforderung und unterbreitete das Elaborat des zu diesem Zwecke eingesetzten Comités dem Ministerium. Der Minister dankte in einer Zuschrift der Gesellschaft und verständigte uns, dass er die mitgeteilten Bemerkungen bei definitiver Abfassung des Gesetzentwurfes nach Tunlichkeit in Betracht ziehen werde.

Das Mitglied Otto *Herman* wandte sich an den Ausschuss um materielle Unterstützung zu einer Reise nach Nord-Norwegen, um dort das Leben der Vögel an Ort und Stelle studiren und die gefundenen Resultate in seinem (im Auftrage der Gesellschaft abzufassenden) Werke über das Leben der Vögel verwerten zu können. Der Ausschuss konnte diesen Wunsch in Ermangelung von Bedeckung nicht erfüllen, aber er wandte sich in dieser Angelegenheit an die ständige math.-naturw. Commission der Ung. Akademie der W., welch letztere zu dem genannten Zwecke 1000 (Eintausend) Gulden anwies und so die Ausführung der geplanten Reise ermöglichte. Ich habe die angenehme Pflicht zu erfüllen, der genannten Commission auch hier im Namen des Ausschusses und der Gesellschaft unseren besten Dank auszusprechen.

In der Ung. Akademie d. W. hatte sich im Laufe der Zeit eine so grosse Anzahl von einzelnen naturwissenschaftlichen Abhandlungen, insbesondere der Publicationen der verschiedenen Wanderversammlungen der Ung. Naturforscher und Aerzte aufgehäuft, dass die Akademie beschloss, dieser Drucksorten in Folge Raummangels um jeden Preis los zu werden. Unser Vereinspräsident machte der Akademie den Vorschlag, diese Ausgaben unserer Gesellschaft zur unentgeltlichen Verteilung zu überlassen, da bei einem etwa versuchten Verkauf ohnehin keine nennenswerte Summe einfliessen dürfte. In Folge dessen erhielten wir einen Büchervorrat von etwa 5000 Bänden, welche wir durch unser Vereinsorgan Természettudományi Közlöny sofort der Aufmerksamkeit unserer Mitglieder empfahlen.

Digitized by Google

Der Aufruf hatte Erfolg, denn nach einigen wenigen Wochen war der Vorrat ganz zu Ende, und aus den geführten Notizen ergab sich, dass die Bücher nach 373 verschiedenen Seiten verteilt werden; zahlreiche Schulen, Landwirte, Aerzte, Ingenieure und sogar Advokaten und Richter wurden beteilt.

Ich muss noch einer Maassnahme des Ausschusses Erwähnung tun. In den jetzt beginnenden dreijährigen Cyclus 1889—1891, und zwar im Jahre 1891 fällt die 50-te Jahreswende des Bestandes unserer Gesellschaft. Fünfzig Jahre sind auch im Leben der Gesellschaften eine bedeutende Zeit, besonders wenn ein Verein eine solche Entwickelung zeigt, wie der unsrige. Es ist also ganz begründet, dass wir den 50-jährigen Bestand unserer Gesellschaft in würdiger Weise feiern und dazu bei Zeiten Vorbereitungen treffen; deshalb hat auch der Ausschuss schon jetzt ein Comité eingesetzt, mit der Aufgabe, Vorschläge darüber zu erstatten, in welcher Weise die fünfzigste Generalversammlung abgehalten werden solle.

Wir hatten im verflossenen Jahre 7 Fachsitzungen, in welchen 12 Vortragende über 15 Themata sprachen; und zwar las:

1. Alexander *Pavlicsek:* «Ueber die Verfälschung der Nahrungsmittel».

2. Ludwig *Ilosvay:* «Wirken eines alten ungarischen Naturforschers».

3. Géza *Bartoniek*. «Fortpflanzungs-Geschwindigkeit des Schalles».

4. Karl *Kiss:* «Ueber die Quecksilber-Luftpumpen verschiedener Construction».

5. Michael *Lenhossék:* «Neues Ligament der Hand; Kehlkopfnerv mit anomalem Ursprung»; «Technische Mitteilung: *Clarke*'sche äussere Kernsubstanz».

6. Vincenz *Wartha:* «Vom Csáczaer Staube.»

7. Béla *Lengyel:* «Geschichte einer Explosion».

8. Eugen v. *Daday:* «Die Cladocera der ungarischen Fauna».

9. Johann *Jankó* jun.: «Flora der Sahara».

10. Otto *Hermann:* «Ueber seine in Norwegen zusammengestellte Sammlung».

11. Karl *Laufenauer:* «Fernewirkungen der Arzneien».

12 Stefan *Apáthy* jun.: «Blutegel der ungarländischen Thermalwässer».

Den Glanzpunkt unserer öffentlichen Sitzungen bildete der Vortragscyclus, den der Universitätsprofessor Roland Baron *Eötvös*, Vicepräsident unserer Gesellschaft, an 10 aufeinander folgenden Freitagsabenden hielt, in welchen er den gegenwärtigen Standpunkt und die Forschungsmethoden der Physik in populärer Weise erläuterte. Diejenigen, die den Vorträgen beiwohnten, wissen, welch genussreiche Abende er seinen Zuhörern bereitete, wie er sie mit dem Ideenreichtum des mündlichen Vortrages und der vollendetesten Technik des Experimentators ergötzte, aber daran werden wohl wenige denken, denn experimentelle Vorträge werden nur von Wenigen gehalten, wie viel materielle und geistige Arbeit er an diese Vorlesungen

Digitized by Google

wendete. Ich gehöre zu diesen Wenigen, und bin vielleicht der Einzige, der von Tag zu Tag Zeuge seiner Bemühungen war. Ein beträchtlicher Teil der Versuche war ganz neu; in vielerlei Gestalt wurden sie so lange geprüft, bis die gewünschte Erscheinung sich zweckmässig darstellte; die neuen Apparate mussten mehrtach ganz neu angefertigt werden, bis sie völlig entsprachen. Ich war Zeuge all' dieser Arbeit und ich spreche daher Baron *Eötvös* nicht nur als Secretär der Gesellschaft, sondern auch als eines ihrer Mitglieder, der die Grösse des gebrachten Opfers aus unmittelbarer Anschauung kennt, den wärmsten Dank aus.

Es gereicht mir übrigens zur hohen Freude, dass ihm der Lohn seiner Bemühungen nicht vorenthalten wurde, ein solcher Lohn, wie ihn grösser und schöner sich kein Forscher wünschen kann. Giebt es einen grösseren, einen schöneren Lohn für den strebsamen Gelehrten, als den, dass seine Forschungen zur Auffindung bisher unbekannter, vom Forscher gesuchter Wahrheiten führt? Dieser Lohn wurde Roland Baron Eötvös zu Teil und unsere Gesellschaft kann ihren Stolz und Freude darin finden, dass durch sie der Gelehrte zur Abhaltung populärer Vorträge angeeifert wurde und dadurch einen Impuls erhielt zu tieferen wissenschaftlichen Forschungen und Auffindung neuer Wahrheiten.

Es möge mir noch gestattet sein, hinzuzufügen, dass diese Vorträge von einem zahlreichen distinguirten Publicum, darunter die höchsten Beamten des k. u. Ministeriums für Cultus und öffentlichen Unterricht und viele hervorragenden Persönlichkeiten unseres öffentlichen Lebens besucht wurden.

In Bezug auf die Zukunft kann ich mit Freude berichten, dass es mir gelang für den Vortragscyclus im Jahre 1889 den Professor am Polytechnikum Dr. Vincenz *Wartha* zu gewinnen, der über die *Technik der Thonwaaren* Vorträge halten wird.

Nachdem unser Mitglied Otto *Herman* von seiner Reise nach Norwegen zurückgekehrt war, berichtete er in öffentlichen Sitzungen über die Ergebnisse seiner Reise und hielt an je einem Abend einen Vortrag über den «nordischen Vogelberg» und über die «Mitternachtssonne»; in einer besonderen Fachsitzung zeigte er die Sammlung seiner in Norwegen gesammelten Gegenstände vor. Er gab in seiner von ihm gewohnten präcisen Manier und in anziehender Weise die Umrisse seiner gesammelten Erfahrungen, welche das Interesse des grossen Publicums selbst in den weitensten Kreisen erweckten. Die mitgebrachten und vorgezeigten Gegenstände überzeugten Jedermann davon, dass unser Mitglied die im Norden zugebrachte Zeit voll ausgenützt habe und mit der Natur dort Tag und Nacht gleich gemacht habe um desto mehr leisten zu können. Das sichtbare Resultat dieser Tätigkeit ist vorläufig das kleine Museum, das nicht nur bezüglich der Ornis, sondern auch in Bezug auf das Fischer- und Volksleben in Norwegen wichtige Objecte enthält und deren wissenschaftliche Bearbeitung notwendig ist, um ihren vollen Wert erkennen zu lassen. Die

Digitized by Google

Fachkenntniss und die geschickte Feder Otto *Herman*'s wird mit seinem abzufassenden Werke über die Vogelwelt die Reihe unserer Ausgaben nach einigen Jahren mit einer ebenso lehrreichen wie genussreichen Lectüre vermehren.

Der Universitätsprofessor Dr. Josef v. *Szabó* hielt unter dem Titel «Anwendung des electrischen Microscopes im Unterrichte» einen populären Vortrag, in welchem er den Gebrauch dieses modernen Apparates erörterte.

Unsere Vortragscycluse und naturwissenschaftlichen Soiréen werden so stark besucht, dass wir in dieser Beziehung besondere Maassnahmen treffen müssen; ich werde noch im Verlaufe der Generalversammlung auf diesen Umstand zurückkommen.

Im verflossenen Jahre erschien der XXI. Band des Vereinsorganes «Természettudományi Közlöny» (Naturwissenschaftliche Mitteilungen) auf 31 Bogen mit 89 Abbildungen. Unser «Közlöny» hielt sich auch in diesem Jahre an das altbewährte Programm: die naturwissenschaftlichen Kenntnisse in populärer Weise zu verbreiten; darum kann ich auch davon nicht viel Neues sagen; aber Eines muss ich hervorheben. Wenn wir die früheren Jahrgänge des «Közlöny» durchblättern, und sie mit den neueren Jahrgängen vergleichen, so werden wir den sehr erfreulichen Unterschied bemerken, dass die Anzahl der Uebersetzungen immer mehr und mehr abnimmt und dass deren Stelle Originalartikel einnehmen. Vor Jahren war es an der Regel, dass der erste Artikel ein Originalartikel war, der zweite, eventuell auch der dritte eine Uebersetzung; aber es kam auch vor, dass wir in Ermangelung von Originalartikeln durchwegs Uebersetzungen bringen mussten. Heute können wir sagen, dass die Sache umgekehrt steht, es giebt einzelne Hefte, deren grössere Artikel lauter Originalarbeiten sind. Es ist dies kein zu verachtender Umstand, denn er beweist, dass die «Közlöny» sich nicht nur ein Lesepublicum erobern konnte, sondern auch im Stande war, wissenschaftliche Arbeitskräfte zu entwickeln und in die entsprechende Richtung zu leiten.

Einen ergänzenden Teil unserer «Közlöny» bilden, wie schon ihr Name verrät, die «Pótfüzetek a Természettudományi Közlönyhöz» (Ergänzungshefte zu den Naturwissenschaftlichen Mitteilungen). Als wir diese Quartalschrift mit Genehmigung des Ausschusses und der Generalversammlung in's Leben riefen, hatten wir ein doppeltes Ziel vor Augen: ein Hauptziel war, solchen populären Arbeiten Raum zu schaffen, die in Folge Raummangels in der «Közlöny» nicht Platz hatten, das andere Ziel war, das grössere Publicum über die naturwissenschaftlichen Bewegungen zu orientiren, gleichzeitig aber Raum zu schaffen für kleinere, jedoch streng wissenschaftliche Arbeiten. Der erste Jahrgang dieser «Pótfüzetek» liegt nun vor der geehrten Generalversammlung; auch die «Pótfüzetek» hatten mit Anfangsschwierigkeiten zu kämpfen und lässt sich nicht leugnen, dass der erste Jahrgang deutliche Spuren dieser Kämpfe trägt. Wir finden darinnen populäre Arbeiten, kleinere, aus fremden Fachzeitschriften ent-

Digitized by Google

lehnte wissenschaftliche Mitteilungen, aber wir finden darin, und ich lege darauf das grösste Gewicht, auch selbstständige wissenschaftliche Arbeiten, die das Resultat von Laboratoriumsversuchen oder von Untersuchungen in der wissenschaftlichen Literatur sind.

Geehrte Generalversammlung! Jede wissenschaftliche Gesellschaft kann nur das eine Ziel haben, dass sie in den von ihr erwählten Wissenszweigen ihren Mitgliedern Impulse zur wissenschaftlichen Arbeit verleihe und sie in dieser ihrer Tätigkeit unterstütze. Dass die wissenschaftliche Tätigkeit der Gesellschaft damit gekennzeichnet ist, erhellt aus der einfachen Ueberlegung und Erfahrung, dass wissenschaftliche Entdeckungen, seien dieselben grosse oder geringere, wissenschaftliche Beobachtungen, von Tag zu Tag gesammelt, später einer bedeutenderen Erfindung die Wege ebnen, ferner wissenschaftliche Werke, die entweder zur Verbreitung der wissenschaftlichen Kenntnisse oder als Hilfsmittel der wissenschaftlichen Forschung dienen sollen, fast niemals unmittelbar aus der Hand der Gesellschaften, sondern beinahe immer aus der Hand Einzelner entstehen. Eine solche Gesellschaft, die zu solcher Tätigkeit nicht anspornt, oder solche Tätigkeit nicht unterstützt, entspricht nicht ihrer Aufgabe. Die Gesellschaften haben zur Anspornung ihrer Mitglieder zur Arbeit ein sehr geeignetes Mittel: wenn sie nämlich eine solche Zeitschrift herausgiebt, deren Lectüre im Leser Interesse und damit auch den Wunsch erweckt, Etwas selbständiges zu leisten. Das andere Mittel: Die Ausschreibung von Preisfragen kann der Natur der Sache gemäss, nur zu mehr beschränkten Resultaten führen und eine wirkliche wissenschaftliche Tätigkeit nicht erzeugen, weil eine Preisfrage, sowohl bezüglich ihres Inhaltes, als auch ihrer Lösungsart, immer nur mit der individuellen Gedankenrichtung und Auffassungsweise sehr weniger Berufenen übereinstimmt und so nur in Wenigen die Lust erweckt, sich mit der Frage zu beschäftigen. Wenn aber die Untersuchung einer Frage nicht aus dem Willen einer wissenschaftlichen Ueberzeugung entspringt, sondern ans andern Motiven, dann dürfte sie kein hohes wissenschaftliches Interesse haben.

Indem nun unsere Gesellschaft es mit dem bezeichneten Mittel versuchte, entsprach sie in einer Beziehung vollauf ihrer Aufgabe; in der populären Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse kann sie mit Stolz auf ein ganz bedeutendes Resultat hinweisen. Unsere naturwissenschaftlichen Soiréen sind so sehr besucht, dass die uns aus Güte überlassenen Säle doppelt so gross sein könnten, ohne zu gross zu werden. Unser Vereinsorgan «Természettudományi Közlöny» (Naturwissenschaftliche Mitteilungen) wird in sechsthalbtausend Exemplaren versendet und unser Büchereditionsunternehmen erfreut sich einer grossen Beliebtheit. Angesichts solcher Erfolge gewannen wir den Mut, auch auf anderen Gebieten Tätigkeit zu entwickeln und hervorzurufen, dabei indess unseren Hauptzweck, die populäre Verbreitung der naturwissenschaftlichen Kenntnisse unverrückt festzuhalten. Unsere Gesellschaft schloss auch bisher die strengere wissenschaftliche Tätigkeit

Digitized by Google

nicht aus, denn die Fachsitzungen dienten dieser Richtung. Aber im Verhältniss zur grossen Zahl unserer Mitglieder sind nur wenige in der Lage, die Resultate ihrer Untersuchungen, Beobachtungen oder neu construirte Apparate in Fachsitzungen vorzubringen; wir fühlten die Notwendigkeit, auch solchen, die fern von uns arbeiten, die Möglichkeit zu bieten, die Ergebnisse ihrer Studien, die oft nicht in populärer Form abgefasst werden können, veröffentlichen zu können. Wir riefen die «Pótfüzetek» (Ergänzungshefte) in's Leben. Wir selbst hegten noch einigen Zweifel, ob unsere Mitglieder das Bedürfniss einer solchen Zeitschrift fühlen, ob sie dieselbe unterstützen werden, und ob sie kein todtgeborenes Kind sein werde! Diese Zweifel sind nun nach Ablauf des ersten Jahres vollständig zerstreut; denn es zeigte sich dass die «Sammlung populärer Naturwissenschaftlicher Vorträge» (Népszerű természettudományi előadások gyűjteménye), an deren Stelle die Pótfüzetek traten, nur 2250 Pränumeranten hatte, während wir diese «Pótfüzetek» (Ergänzungshefte) am Ende des ersten Jahres in 3300 Exemplaren versenden mussten. Es ist dies ein offenbarer Beweis, dass diese Zeitschrift eine Lücke ausfüllt, aber auch dessen, dass dieser erste Jahrgang zahlreiche solche selbständige Arbeiten enthält, die in Ermangelung eines zur Publication geeigneten Organes kaum je das Tageslicht erblickt hätten.

Als wir den VI. Cyclus unserer Bücherverlagsunternehmung begannen, wollten wir nicht so sehr grosse, mit prächtigen Abbildungen und Tafeln versehene und daher auch kostspielige Werke herausgeben, als vielmehr solche von kleinerem Umfange aber in grösserer Anzahl; wir stellten unseren Abonnenten in Aussicht, dass wir ihnen an Stelle der bisherigen 160 Bogen etwa 250—280 Bogen liefern werden. Von diesem Cyclus erschien bis jetzt* (Januar 1889):

Ludwig *Ilosvay:* «A chemia alapelvei» (Grundlinien der Chemie) auf 28 Bogen mit 70 Abbildungen.

Otto *Herman:* «A halgazdaság» (Fischwirtschaft) auf 13 Bogen, mit 43 Abbildungen.

Otto *Krümmel:* «Az óczeán» (Der Ocean) übersetzt von Ladislaus *Csopey*, auf 18 Bogen, mit 66 Abbildungen.

Robert *Hartmann:* «Emberszabású majmok» (Menschenähnliche Affen) übersetzt von Gustav *Thierring* auf 18 Bogen, mit 57 Abbildungen.

August *Heller:* «Az időjárás» (Witterungskunde) auf 25 Bogen, mit 31 Abbildungen.

Moritz *Darvai:* «Üstökösök és meteorok» (Kometen und Meteore) auf 17 Bogen, mit 58 Abbildungen.

Ludwig *Bodola*, Koloman *Czakó*, Johann *Kriesch* und Franz *Schafarzik:* «Kirándulók zsebkönyve» (Taschenbuch für Ausflügler) auf 12 Bogen, mit 70 Abbildungen.

Also zusammen die erwähnten sieben Bände auf 130 Bogen, mit 395 Abbildungen. Die Anzahl der Pränumeranten beträgt 1380.

---

* Vergl. diese Berichte Band VI, p. 485.

Digitized by Google

Mein Bericht würde sehr lang werden, wenn er sich auch auf den Inhalt dieser Bücher erstrecken wollte; aber ich würde damit nur eine überflüssige Arbeit tun. Indess möchte ich doch hervorheben, und es mit Freude constatiren, dass mein im Berichte des vorigen Jahres ausgedrückter Wunsch: dass nämlich je mehr Originalarbeiten in diesem Cyclus erscheinen mögen, teilweise schon in Erfüllung gegangen ist. Von den ausgegebenen sieben Werken sind drei ganz Originalwerke, zwei sind Umarbeitungen fremder Werke, und nur zwei sind Uebersetzungen. Dies ist, verehrte Generalversammlung, eine sehr erfreuliche Erscheinung, die beweist, dass wir, wenn wir nur wollen, auch auf diesem Gebiet selbstständig arbeiten können. Und ich kann auch diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne die Abfassung selbstständiger Werke zur Sprache zu bringen. Nur wir kennen unser Vaterland von Grund aus, und nur wir können zu ihm so sprechen, dass es uns leicht verstehen könne. Der Deutsche, der Franzose, der Engländer schreibt für sein Volk, und wenn wir ihre Werke auch für das ungarische Volk übersetzen, so können wir damit nur einen geringeren Nutzen stiften, denn diese Werke sprechen nicht zum ungarischen Volke, als wenn wir statt dessen ihm selbstständige Originalwerke in die Hände legen.

Ich weiss es sehr wohl, dass die Wissenschaft ein internationaler Schatz ist, und dass die Wahrheit nur Eine ist, aber wir fühlen und begreifen diese Wahrheit besser und lieben sie auch mehr, wenn wir sie aus dem Munde eines Compatrioten hören und sie nicht aus der Uebersetzung fremdsprachiger Werke, deren Geist oft ein sehr verschiedener ist, lesen müssen.

Auf Kosten der Landessubvention erschien im abgelaufenen Jahre «Crustacea cladocera faunæ hungaricæ», von Dr. Eugen v. *Daday;* das Werk wurde im Auftrage unserer Gesellschaft vom Verfasser auf Grund eigener Untersuchungen in ungarischer und lateinischer Sprache abgefasst. Unsere Fachkreise empfingen das Werk mit Freude, denn es enthält wertvolle Daten zur Kenntniss der vaterländischen Fauna.

Unter der Presse befindet sich (und ist unterdessen erschienen, d. R.) «A bor- és mustelemzés módszerei» (Methoden der Wein- und Mostanalyse) von Richard *Ulbricht*, im Auszuge zusammengestellt von Dr. Gustav *Csanády*.

Eingereicht wurde ferner Julius *Pethő*'s Werk «A péterváradi hegység krétakorszakbeli faunája» (Fauna des Peterwardeiner Gebirges aus der Kreideformation) mit zahlreichen Zeichnungen und Abbildungen. Das Werk wird gegenwärtig beurteilt und dürfte voraussichtlich noch in diesem Jahre erscheinen.

Es wurde uns sogar auch ein solches Werk zur Ausgabe eingesendet, welches ohne Zutun der Gesellschaft abgefasst wurde, dasselbe wurde jetzt der Beurteilung unterzogen und wird, falls es dazu geeignet erscheint, von der Gesellschaft herausgeben.

Unser Mitglied Otto *Herman* begann schon mit der Sammlung der

Digitized by Google

Daten zu einem Werke über die Vögel, wie ich dies schon eingangs erwähnte.

Von den übrigen, mit Abfassung von wissenschaftlichen Werken betrauten Mitgliedern stellen mehrere, den an das Secretariat eingelangten Berichten gemäss, in Aussicht, dass sie mit ihren Arbeiten bald fertig werden.

Wir haben nur *einen* neuen Auftrag zur Bearbeitung eines Werkes gegeben, da für Rechnung der Landessubvention schon so viele Aufträge erflossen sind, dass deren Herausgabe die uns aus diesem Fonds zur Verfügung stehenden Mittel zum grössten Teile erschöpfen dürfte. Wenn diese in unserem Auftrage abzufassenden Werke eingelangt sein werden, werden wir darüber orientirt sein, ob aus diesem Fonds zu weiteren Aufträgen noch genügende Mittel bleiben; es wäre deshalb sehr wünschenswert, wenn die Beauftragten ihre Manuscripte baldigst einsenden würden.

Die Gesellschaft unterstützte wie in früheren Jahren so auch im verflossenen Jahre die vom Universitätsprofessor Dr. I. *Fröhlich* redigirten «Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn».

Im Obigen versuchte ich die Tätigkeit unserer Gesellschaft zu skizziren. Indem ich unsere literarische Tätigkeit erwähne, kann ich nicht umhin, einen besonderen Umstand hervorzuheben; dazu bin ich, ich fühle es, als Secretär verpflichtet und ich würde es als Versäumniss betrachten, wenn ich es hier nicht aussprechen wollte. Ich wende mich an die jüngere Generation und bin dabei im Vorhinein überzeugt, dass sie meine aus der Erfahrung geschöpften Bemerkungen von mir, als dem älteren mit Wohlwollen und Bereitwilligkeit annehmen werden. Den literarischen Producten einiger unserer jüngerer Mitarbeiter sieht man nicht selten die fieberhafte Eile an, mit der sie geschrieben worden. Ich kann es wenigstens nur diesem Umstande zuschreiben, dass nicht nur die Sprache und der Styl nicht an das nötige Maass hinanreichen, sondern dass selbst die Gedanken nicht klar genug ausgedrückt sind. Es liegt im Interesse unserer Gesellschaft, den Mitgliedern klar verständliche und gut geschriebene Lectüre zu bieten und daher betrachtete es das Secretariat als Pflicht, und wird es auch in Hinkunft tun, diesen Umstand gehörig zu beachten. Die im Secretariat vollzogene Revisionsarbeit ist zwar bei nnseren so zahlreichen Aufgaben schon so gross, dass sie unsere Kräfte fast übersteigt, aber das ist doch nicht der Grund meiner Bemerkung. Andere als die Secretäre der Gesellschaft können in dieser Beziehung kaum Erfahrungen sammeln und daher kann kaum jemand Anderer als der Secretär, pflichtgemäss die Aufmerksamkeit auf den Umstand lenken, dass wenn man sich in der Jugend daran gewöhnt, die Gedanken nicht genug präcise auszudrücken, in der Wortfolge, im Styl und in der äusseren Ausführung lax zu sein, man sich einen solchen Fehler angewöhnt, der später sehr fühlbar wird, aber fast gar nicht mehr auszumerzen ist. Ich glaube, es war im Interesse unserer Gesellschaft meine Pflicht, dies zu erwähnen, denn es ist zugleich Pflicht,

Digitized by Google

dieser Richtung in unseren Publicationen ein Ende zu machen. Bei dieser Bemerkung leitete mich nur das erwähnte Motiv, und ich bin darüber beruhigt, dass Niemand meine gute Absicht verkennen wird.

Ueber die sonstigen Angelegenheiten kann ich meinen Bericht kurz fassen.

Nach meinem Bericht in der vorigjährigen Generalversammlung hatten wir *5287* Mitglieder. Seitdem wurden *273* gewählt, es starben *66*, ausgetreten sind 162 und beträgt die Anzahl der Mitglieder, die Verluste abgerechnet, gegenwärtig *5332;* darunter 159 gründende oder stiftende Mitglieder.

Es machten Stiftungen:

Dr. Paul *Gyulai* mit	100 fl.
Paul *Luczenbacher*, sen.	200 «
Dr. Samuel *Roth*	60 «
Dr. Franz *Schafarzik*	100 «
Graf Friedrich *Wenkheim*	100 «

Sigmund *Reiner* ergänzte seine frühere Stiftung von 60 fl. auf 100 fl.

Ueber den Vermögenstand der Gesellschaft wird der Cassier ausführlich berichten. Hier erwähne ich nur, dass der Rest des Betriebscapitales Ende 1888 *5276 fl. 46 kr.* betrug; zum Stammcapital wurde 3300 fl. geschlagen, dessen Stand gegenwärtig 68,669 fl. 20 kr. beträgt.

Ueber den Stand und den Verkehr unserer Bibliothek wird unser Bibliothekar berichten.

Geehrte Generalversammlung! Es sind jetzt drei Jahre, dass die Generalversammlung die Leitung unserer Vereinsangelegenheiten in die Hände des gegenwärtig zurücktretenden Vorstandes legte. Die Geschichte dieser drei Jahre ist in den jährlich hier unterbreiteten Berichten zu lesen; blicken wir hinein, so sehen wir, dass unsere Gesellschaft während der verflossenen drei Jahre geistig und materiell fortgeschritten ist, dass die Anzahl der Mitglieder, freilich jetzt schon langsamer, doch stetig zugenommen hat, dass unsere populären Soiréen und Vortrags-Cycluse sehr besucht und sehr gesucht sind, dass unser Vereinsorgan «Közlöny» immer mehr Originalarbeiten publicirt und fortwährend an Boden gewinnt; dass das Vereinsvermögen zunimmt. An letzter Stelle erwähne ich, obwohl ich es zuerst hätte tun sollen, dass das grosse Publicum zu unserer Gesellschaft grosses Vertrauen hat und unsere Gesellschaft immer mehr und mehr unterstützt, selbst die Presse anerkennt die Tätigkeit unserer Gesellschaft und unterstützt uns. Dies sind also die Ergebnisse der Geschichte der letzten drei Jahre und diese kann ich hier als Tatsache vorweisen. Wir — meine Amtscollegen und Freunde erlauben mir, dass ich auch in ihrem Namen spreche —, schreiben dieses günstige Resultat nicht uns zu, denn die Erfüllung einer Pflicht ist kein Verdienst; aber mit dem Bewusstsein unsere Arbeit ehrlich getan zu haben, und mit Beruhigung legen wir nun unser Mandat

Digitized by Google

und unsere bisher bekleideten Aemter wieder in die Hände der Generalversammlung zurück und sprechen gleichzeitig unseren Dank für das bisher in uns gelegte, für uns so sehr ehrende Vertrauen der Generalversammlung aus.

3. Dem in derselben Generalversammlung an Stelle des erkrankten Cassiers Carl *Leutner* vom Bureaudirector Stefan *Lengyel* gelesenen Bericht entnehmen wir folgenden Auszug über die *Einnahmen* und *Ausgaben* der Gesellschaft im Jahre 1888, ferner über ihren Cassen- und Vermögensstand den 31. December 1888.

Der Ausweis unseres *Stammcapitales* sollte im verflossenen Jahre ausser den fürgetragenen Summen eine Erhöhung um 4159 fl. 52 kr. zeigen; das war die heurige Einnahme. Der Hauptfactor war dabei die Gesellschaft, die dazu 3300 fl. beitrug; während von unterstützenden und stiftenden Mitgliedern zusammen nur 600 fl., vom IV. Cyclus der Bücherverlagsunternehmung aber nur 202 fl. an diesem Zwecke einflossen.

Trotzdem konnte unser Stammcapital im abgelaufenen Jahre nicht wachsen, denn, wie es im vorigjährigen Bericht detaillirt erwähnt war, mussten wir aus dem gesparten Fonds der Büchereditonsunternehmung die sehr beträchtlichen Kosten der im V. Cyclus erschienenen Werke decken und zwar in dem Maasse, dass aus dem erwähnten Fonds 10,051 fl. 74 kr. zur Deckung des Deficites des V. Cyclus verwendet werden mussten; wäre dies nicht gewesen, so würde unser Stammcapital nahezu 80,000 fl. betragen, so beträgt es nur 68,669 fl. 20 kr.

Ich beeile mich zu bemerken, dass dieser Fehlbetrag im Laufe der Zeit gewisslich ersetzt werden dürfte, indem die vorrätigen Exemplare des V. Cyclus langsam abgesetzt werden. Vorläufig müssen wir uns mit dem geistigen, wissenschaftlichen und moralischen Nutzen zufrieden geben, den diese grossen Werke der Gesellschaft brachten.

Dass unser Stammcapital in neuerer Zeit nur langsam zunimmt, erklärt sich aus dem Umstande, dass in dieser Beziehung die Gesellschaft auf sich selbst angewiesen ist, sozusagen sich selbst unterstützt.

Irgend eine grössere, auffallendere Stiftung oder ein derartiges Legat erhält das Stammcapital nicht, es wird nur eben eiu Teil des Jahresüberschusses des Betriebscapitales dazugeschlagen. Wohl wissen wir, dass im Leben einer Gesellschaft die Summe der Stiftungen eine grosse Rolle spielt und dass grössere Opfer sehr erwünscht wären.

Doch können wir beruhigt sein; das Deficit des V. Cyclus der Verlagsunternehmung, das zwei Jahre hindurch unser Stammcapital verminderte, wird, wo nicht Unerwartetes dazwischentritt, langsam hergestellt, und der Ausfall der obenerwähnten zehntausend Gulden wird gedeckt werden.

Unser *Betriebscapital* zeigt ein erfreuliches Bild. Im Allgemeinen überstieg die Einnahme den Voranschlag mit 2682 fl. 3 kr., während die Ausgaben um 1616 fl. 69 kr. weniger betrugen als veranschlagt war. Wir

Digitized by Google

konnten so 5276 fl. 46 kr. Saldo pro 1889 übertragen. Die einzelnen Posten der Einnahmen sind mit einer Ausnahme, alle höher als der Voranschlag; und die Posten der Ausgaben blieben unter dem Voranschlag. Dies ist die erfreulichste Eerscheinung der diesjährigen Schlussrechnungen.

Da wir vom Betriebscapital sprechen, muss ich den finanziellen Teil der neugegründeten «Pótfüzetek» (Ergänzungshefte) erwähnen. Dieselben eroberten zu den zweitausend Pränumeranten des früher bestandenen Unternehmens: «Népszerü Természettudományi Előadások Gyüjteménye» (Sammlung populärer naturw. Vorträge) noch ein weiteres Tausend, und dies zeigte sich auch in den Einnahmen dieses Postens, die von 2000 fl. auf 3100 fl. stiegen. Wenn wir die Rechnung der «Pótfüzetek» ganz gesondert darstellen, finden wir, dass dieselben in diesem Jahre etwa 700 fl. Reingewinn abwarfen; das Unternehmen kann somit auch vom finanziellen Standpunkte aus als sehr gelungen betrachtet werden.

Für Rechnung *der im Landesinteresse (aus der Landessubvention) anzustellenden Untersuchungen* verblieb nur 140 fl. 41 kr., so dass eventuelle Beauftragungen zu solchen Arbeiten nur auf Kosten der diesjährigen Subvention erfliessen können.

Bei der Rechnung der Unterstützungen durch Private habe ich zu erwähnen, dass Herr Andor v. *Semsey* die Kosten der Herausgabe des Werkes von Géza *Entz* über Protozoen, Bd. I., etwa 2800 fl. bestritt, und ausserdem die Ung. Akademie der Wissenschaften zur Deckung der Kosten von Otto *Herman*'s Reise nach Norwegen 1000 fl. beitrug. Die von diesen Geldern verbliebenen geringen Summen sind für ältere wissenschaftliche Aufträge reservirt.

Die Ausgaben der ersten drei Cycluse unserer Bücherverlagsunternehmung wurden vor zwei Jahren ganz vergriffen; aber vom *vierten* Cyclus konnten wir im verflossenen Jahre 202 fl. 48 kr. zum Stammcapital schlagen.

Der *fünfte* Cyclus hatte im verflossenen Jahre eine Einnahme von 1386 fl. 40 kr., aber diese konnte das grosse Deficit nicht bannen, und wir mussten in diesem Jahre vom älteren Fonds der Unternehmung zur Regelung der Ausgaben 4126 fl. 29 kr. entlehnen; nun ist kein Deficit mehr vorhanden.

Der *sechste* Cyclus befindet sich nun in bester Arbeit und verfügt über 4360 fl. 29 kr. Baargeld.

Das *reine Vermögen* unserer Gesellschaft, wozu wir das Stammcapital und den Baarvorrat des Betriebscapitals zählen, beträgt 73,945 fl. 66 kr., daher beträgt die *Vermögenszunahme* gegen das vorige Jahr 774 fl. 15 kr.

Wir zählen aber auch noch das Interesse und die Unterstützung der Mitglieder dazu, welche, wenn sie beständig bleiben, gewiss auch das oben numerisch ausgedrückte Vereinsvermögen vergrössern werden.

Geehrte Generalversammlung! Seit dem Jahre 1869 kannten unsere Cassenausweise und Berichte das Wort *Deficit* nicht; erst im verflossenen Jahre wurde es vom V. Cyclus der Verlagsunternehmung hereingeschmug-

Digitized by Google

gelt. Ich glaube jedoch, wenn die gegenwärtigen allgemeinen Verhältnisse bestehen bleiben, so wird in Hinkunft dies Wort auch aus dieser einzigen Rechnung verbannt werden.

4. Cassenausweis der Kön. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft den 31. December 1888.

I. *Stammcapital.*

a) *Einnahmen:*

Baargeld:		
Saldo vom Jahre 1887	747 fl. 36 kr.	
Stiftungen gründender Mitglieder	500 « — «	
Eingelöste Obligation	245 « 52 «	
Stiftung des Betriebscapitals	3300 « — «	
Stiftung der Bücherediționsunternehmung	202 « 48 «	
Forderung bei der Ung. Bodencreditanstalt	11 « 52 «	5006 fl. 88 kr.
Wertpapiere:		
Uebertrag aus dem Jahre 1887	65,815 fl. — kr.	
Stiftungen gründender Mitglieder	100 « — «	
Eingelöste Obligation	100 « — «	66015 « — «
Obligation:		
Uebertrag vom Jahre 1888	2135 fl. — kr.	2135 fl. — kr.

b) *Ausgaben:*

Baargeld:		
Ankauf von Wertpapieren	60 fl. 77 kr.	
Deckung des Deficites des V. Cyclus der Bücherediționsunternehmung	4126 « 91 «	
Bei der Ungarischen Bodencreditanstalt ist	11 « 52 «	
Obligation:		
Auslösung	300 fl. — kr.	4199 fl. 20 kr.

Stand des Stammcapitals Ende 1888:

In Baarem	807 fl. 68 kr.
In Wertpapieren	66,015 « — «
In Obligationen	1835 « — «
Forderung bei der Bodencreditanstalt	11 « 52 «
Hauptsumme	*68,669 fl. 20 kr.*

Digitized by Google

II. *Betriebscapital.*

a) *Einnahmen:*

Saldo pro 1888	4458 fl. 50 kr.
Interessen der Stiftungen	3429 « 23 «
Taxen für Diplome	500 « «
Jahresbeiträge der Mitglieder	15,824 « 85 «
Rückständige Jahresbeiträge	409 « 50 «
Im Vorhinein bezahlte Jahresbeiträge	597 « — «
Verkaufte Publicationen	4969 « 37 «
Verschiedenes	203 « 03 «
Summe	*30,391 fl. 53 kr.*

b) *Ausgaben:*

Das Vereinsorgan *Természettudományi Közlöny* (Naturwissenschaftliche Mitteilungen)	7362 fl. 52 kr.
Populäre Vorlesungen	3180 « 37 «
Bibliothek	1999 « 12 «
Herstellung von Diplomen	78 « 70 «
Kleinere Drucksorten	323 « 58 «
Bureau-Auslagen	170 « 37 «
Post, Porto	238 « 31 «
Mietzins der Vereinslocalitäten	1681 « 76 «
Ameublement und Einrichtungsstücke	19 « 95 «
Heizung und Beleuchtung	289 « 12 «
Vermischte Auslagen	299 « 58 «
Honorar der Functionäre	4470 « 68 «
Bezahlung der Diener	1200 « — «
Ausserordentliche Auslagen	501 « 01 «
Umschreibung auf das Stammcapital	3300 « — «
Saldo pro 1889	5276 « 46 «
Summe	*30,391 fl. 53 kr.*

III. *Forschungen im Landesinteresse.*

a) *Einnahmen:*

Aus der Landessubvention:		
Saldo pro 1888	20 fl. 38 kr.	
Subvention für 1888	4000 « — «	
Rückerstattete Summe	500 fl. — kr.	4520 fl. 38 kr.
Rest einer Privatsubvention aus dem Jahre 1887	225 « — «	
Von Herrn Anton v. *Semsey*	2800 « — «	
Von der Ung. Akademie der Wissenschaften	1000 fl. — kr.	4025 fl. — kr.

Digitized by Google

b) *Ausgaben:*

Aus der Landessubvention:		
Forschungen, Honorare	2650 fl. — kr.	
Zeichnungen, Kunstbeilagen	185 « — «	
Druckkosten, Fertigstellung zum Druck	1231 « 77 «	
Subvention der «Math. und Naturw. Berichte aus Ungarn»	300 « — «	
Einband-Kosten	13 « 20 «	
Saldo pro 1889	140 « 41 «	4520 fl. 38 kr.
Aus der Privatsubvention:		
Honorare, Forschungen	1000 fl. — kr.	
Druck- und Einband-Kosten	2174 « 57 «	
Saldo pro 1889	850 « 43 «	4025 fl. — kr.

IV. *Büchereditionsunternehmung.*

a) *Einnahmen:*

Aus dem IV. Cyclus der Unternehmung	285 fl. 25 kr.	
« « V. « « «	5513 « 31 «	5798 fl. 56 kr.
Aus dem VI. Cyclus (1887—1889):		
Saldo pro 1889	5703 fl. 37 kr.	
Pränumerationsgelder	6015 « 35 «	
Einbandgelder	1098 « — «	
Subvention der Ung. Akademie der Wissenschaften	2000 fl. — kr.	14816 fl. 72 kr.

b) *Ausgaben:*

Für den IV. und V. Cyclus:		
Honorare der Functionäre	205 fl. 71 kr.	
Druckkosten	5305 « 37 «	
Einbandkosten	40 « — «	
Zum Stammcapital geschlagen	202 « 48 «	
Für den VI. Cyclus (1887—1889):		
Honorare	2854 « 50 «	
Zeichnungen, Schnitte	591 « 55 «	
Kleinere Drucksorten, Porto, Verschiedenes	350 « 84 «	
Druckkosten	3426 « 44 «	
Einbände	1746 « — «	
Honorare der Functionäre	887 « 10 «	
Bezahlung der Diener	600 « — «	
Saldo pro 1889	4360 fl. 29 kr.	14816 fl. 72 kr.

Digitized by Google

V. *Bilanz.*

a) *Einnahmen:*

Sparcassa-Einlagen vom Jahre 1887	8000 fl. — kr.	
Baarvorrat Ende 1887	3154 « 61 «	
Stammcapital, Baareinnahme im Jahre 1888	4259 « 52 «	
Betriebscapital, Baareinnahme im Jahre 1888	25,933 « 03 «	
Landes-Forschungen, Einnahme im Jahre 1888	8300 « — «	
Bücherediționsunternehmung, Einnahme im Jahre 1888	14,911 fl. 91 kr.	64,559 fl. 07 kr.

b) *Ausgaben:*

Stammcapital, an Baargeld	4187 fl. 68 kr.	
Betriebscapital, Ausgaben im Jahre 1888	25,115 « 07 «	
Landes-Forschungen, Ausgaben im Jahre 1888	7554 « 54 «	
Bücherediționsunternehmung, Ausgaben im Jahre 1888	16,254 « 99 «	
Sparcassa-Einlage, angelegt in Baarem	11,300 « — «	
Forderung bei der Ung. Bodencreditanstalt	11 « 52 «	
Saldo pro 1889 in Baarem	135 fl. 27 kr.	64,559 fl. 07 kr.

VI. *Der gesammte Vermögensausweis.*

Stammcapital in Baarem, in Wertpapieren und Obligationen	68,669 fl. 20 kr.
Betriebscapital, Ende 1888	5276 « 46 «
Gesammtes reines Vermögen in Baarem, Wertpapieren und Obligationen Ende 1888	73,945 fl. 66 kr.

Ausser der hier ausgewiesenen Vermögenssumme von 73,945 fl. 66 kr. verfügt noch die *Bücherediționsunternehmung* über 4360 fl. 29 kr., die Rechnung der *Landes-Forschungen* über 990 fl. 84 kr.

5. Dem wesentlichen Inhalt des in derselben Generalversammlung verlesenen Berichtes des *Bibliothekars* Prof. August *Heller* entnehmen wir folgende charakteristische Angaben:

Geehrte Generalversammlung! Unsere Bibliothek, die bekanntlich einen wertvollen Schatz unserer Gesellschaft bildet, besteht aus drei grösseren Abteilungen. Die erste enthält die naturwissenschaftlichen und damit verwandten Werke; die zweite die wissenschaftlichen Zeitschriften; die dritte die Publicationen gelehrter Gesellschaften und Institute.

Digitized by Google

Die erste Abteilung, die eigentliche Bibliothek ist in 15 Gruppen geteilt. Es haben die naturhistorischen Fächer 3, die medicinischen Wissenschaften 2, die physikalisch-chemischen Fächer 3, die Landwirtschaft 1, die Geographie, die Ethnographie und Anthropologie je 2 Gruppen. Dazu treten noch vier Gruppen, eine für Philosophie und Geschichte der Wissenschaft, die andere für die ältere ungarische naturwissenschaftliche Literatur, die dritte für die Hilfswissenschaften der Bibliothekskunde, für die Encyclopädieen und Lexica, die vierte für «Verschiedenes». Bei jeder grösseren Bibliothek kommt diese letztere Gruppe als unerlässliches Uebel vor, man legt solche Bücher hinein, die in die anderen Fächer nicht passen. In unserer Bibliothek kommen in diese Gruppe diejenigen wenigen mathematischen Bücher, die wir meist als Geschenke erhielten.

Es ist sehr schwer, eine Bibliothek ihrem inneren Wert gemäss abzuschätzen; dazu ist gewiss eine genaue literarische Durchsicht nötig, und das kann *ein* Mensch eben nicht, besonders bei solch' einer vielseitigen Bibliothek wie die unsrige.

In allen Abteilungen sind zahlreiche wertvolle Werke zu finden. Die Gruppen der medicinischen Wissenschaften, die zum grössten Teile von dem Geschenke unseres grossmütigen, dahingeschiedenen Mitgliedes Dr. Rudolf *Bene* herrühren, zeigen den Stand der medicinischen Wissenschaften in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts und sind meist nur von historischem Interesse, denn bekanntlich veralten medicinische Werke am schnellsten. In den übrigen Gruppen sind die Bücher zum grossen Teile neueren Datums oder es sind besonders wertvolle ältere Werke. Bei den physikalischen Gruppen war ich bestrebt, die besonders wichtigen älteren Werke derselben, die s. g. naturwissenschaftlichen Classiker anzuschaffen. Obwohl unsere Bibliothek in dieser Hinsicht noch viele Lücken zeigt, ist das Ziel doch bis zu einem gewissen Grade erreicht.

Mit dieser Richtung steht die Anschaffung der auf die Entwickelung der physikalischen Wissenschaften bezüglichen Werke in Zusammenhang, in dieser Beziehung finden wir in unserer Bibliothek eine schon sehr wertvolle Sammlung.

Noch sehr bescheiden ist die Gruppe, welche die ältere, vor 1830 erschienene ungarische naturwissenschaftliche Literatur enthält, es sind zusammen nur 482 Werke, darunter jedoch sehr wertvolle Werke, ja sogar ein bibliographisches Unicum.

Die zweite Haupt-Abteilung bilden die Zeitschriften, an Zahl 270; darunter liegen 88 im Lesesaal auf und zwar 35 ungarische, 42 deutsche, 6 französische, 5 englische.

Die dritte Abteilung bildet einen sehr bedeutenden Teil unserer Bibliothek, dahin gehören die Publicationen der gelehrten Körperschaften. Seitdem unsere Gesellschaft die Landesverhältnisse behandelnde naturwissenschaftliche Monographieen herausgiebt, dann seit dem Bestande der «Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn», und

Digitized by Google

dieselben den mit ihr in Tauschverkehr stehenden gelehrten Gesellschaften zusendet, ist das Ansehen unserer Gesellschaft bei den anderen Körperschaften in auffallender Weise gestiegen. Von Jahr zu Jahr wenden sich neue solcher Gesellschaften auf uns mit der Bitte um Einleitung des Tauschverkehres.

Die Anzahl der mit uns in Verbindung (Tauschverkehr) stehenden wissenschaftlichen Vereine und Anstalten betrug im vergangenen Jahre 170. Darunter sind 20 Akademieen, 2 Universitäten, 3 nach ihrem Stifter benannte Vereine, 11 naturwissenschaftliche Landesanstalten, 4 geophysikalische und erdmagnetische Anstalten, 79 naturwissenschaftliche Vereine, 7 zoologische, 3 botanische Vereine, 1 zoologisch-botanischer Verein, 2 microscopische, 2 geologische Vereine, 9 naturhtstorische Museen, 1 physikalischer Verein, 11 geographische Gesellschaften, 2 Aerztevereine, 8 archäologische, anthropologische, culturelle und pädagogische Vereine, 2 landwirtschaftliche Vereine, 1 Ingenieurverein, 1 Artillerielehranstalt und die Redaction einer 1 naturwissenschaftlichen Zeitschrift.

In Bezug auf ihre geographische Verteilung sind in Europa 145, in Amerika 25, und zwar: in Ungarn 24, in Oesterreich 18, im deutschen Reich 55, in der Schweiz 7, in Frankreich 9, in England 4, in den Niederlanden 2, in Belgien 4, in Schweden-Norwegen 4, in Russland und Finnland 8, in Italien 10, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 20, in Canada 1, in Mexico 1, in Brasilien 1 und schliesslich in der Argentinischen Republik ebenfalls 1. Von diesen Zahlen lässt sich auf die rege Verbindung unserer Gesellschaft mit anderen Vereinen, besonders denjenigen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und Italien schliessen.

Im verflossenen Jahre traten wir mit folgenden Vereinen in Tauschverkehr: Mit der «Royal Society of Edinburgh»; mit dem «Naturwissenschaftlichen Verein» in Innsbruck; mit der «Academy of Science», New-Orleans; mit dem «Deutschen wissenschaftlichen Verein» in Santiago de Chile, mit dem Museum in Tromsö, schliesslich mit: «Feuille des jeunes naturalistes, Paris.

Es bilden die Ausgaben dieser Körperschaften allein schon eine wertvolle Bibliothek; wir finden die naturw. Classe der Wiener Akademie d. W.; die Sitzungsberichte der Berliner und der Römischen Akademie, die Ausgaben des Smithsonian Institution in Washington, die geologischen, geographischen, ethnologischen und sonstigen Aufnahmen der Vereinigten Staaten, u. s. f.

Die Bibliothek vermehrte sich im verflossenen Jahre mit 305 neuen Werken in 250 Bänden, 76 Heften, 4 Atlassen, zusammen mit 330 Stücken. Hiezu kommen Zeitschriften und Fortsetzungen in 179 Bänden und 8 Heften, zusammen 187 Stücke und im Wege des Tauschverkehrs 150 Bände und 9 Hefte, zusammen 159 Stücke. Die gesammte Zunahme betrug also 676 Stück.

Den 6. Januar 1889 bestand die Bibliothek aus 7797 catalogisirten Werken in 13,460 Bänden, 2780 Heften und 81 Atlassen, zusammen aus 16,321 Stücken.

Digitized by Google

Die einzelnen Fächer, nach Anzahl ihrer Werke geordnet, geben nachstehende Reihenfolge: Medicinische Wissenschaften (1475), Philosophie, Geschichte der Wissenschaften (694), Geographie, Reisebeschreibungen (584), Physik (575), Hungarica (482), Zoologie (469), Botanik (424), Varia (390), Landwirtschaft (357), Mineralogie, Geologie (360), Astronomie, Meteorologie (350), Chemie (343), Editionen gelehrter Gesellschaften (287), Physiologie, Anatomie (280), Zeitschriften (270), Anthropologie und Ethnographie (268), Encyclopædieen, Wörterbücher (180).

Von der für die Bibliothek ausgeworfenen Summe von 2000 fl., wurden tatsächlich 1999 fl. 12 kr. ausgegeben, die zum Ankauf neuer Bücher, zur Pränumeration auf Zeitschriften und zum Einbinden der Bücher verwendet wurden.

Zahlreiche wertvolle Bücher kamen als Geschenke in unsere Bibliothek.

Da diese jedoch im Laufe des Jahres in den Ausschussitzungen immer vorgelegt und hierauf im Vereinsorgan «Közlöny» publicirt wurden, kann ich wohl deren namentliche Aufzählung unterlassen, nur möge unseres Mitgliedes Josef *Berndth* hier Erwähnung getan werden, der das «Centralblatt für Glasindustrie und Keramik» und «Diamant, Glasindustrie-Zeitung», unserem Lesetisch leihweise überlässt.

Schliesslich habe ich noch zu erwähnen, dass die Mitglieder im verflossenen Jahre die Bibliothek stark benützten: 196 Mitglieder entliehen 1234 Werke zum Hausgebrauch. Ausserdem wurde der Lesesaal der Bibliothek der aufgelegten sehr zahlreichen Zeitschriften wegen sehr fleissig besucht.

Als zweckmässige Neuerung erwies sich die Versicherung der Bibliothek zum Werte von 30,000 Gulden gegen Feuersgefahr.

6. *Preisausschreibungen* der Königlich Ungarischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft: *

1. *Es wird das eingehende petrographische Studium der bisher unbekannten Rhyolithe Ungarns gewünscht, mit besonderer Rücksicht auf die geologischen Verhältnisse.*

Einreichungstermin der 31. October 1889.

Preis aus der Bugát-Stiftung 300 Gulden.

2. *Es wird die genaue Beschreibung von je mehr solcher lehrreicher physikalischer Experimente oder Modificationen von Experimenten, mit Skizzen-Zeichnungen erläutert und mit Quellenangabe gewünscht, welche, obwohl sie leicht anzustellen sind und auch im Mittelschul-Unterricht verwertet werden können, dennoch bis jetzt entweder überhaupt nicht, oder nur in physikalischen Zeitschriften erschienen sind, und in Lehr- und Handbüchern noch nicht aufgenommen wurden.*

* Die einlaufenden Preisarbeiten müssen, wo nicht das Gegenteil bemerkt ist, in *ungarischer Sprache* geschrieben sein.

Digitized by Google

Einreichungstermin der 31. October 1889.

Preis aus dem Einnahme-Ueberschuss der Gesellschaft 300 Gulden.

Anmerkung: Damit man an der Preisbewerbung auch mit der Beschreibung einzelner Experimente oder kleinerer Versuchsgruppen teilnehmen könne, erklärt die Gesellschaft, dass sie geeignete und zweckmässige Versuche, wenn auch deren Einsendern der Preis nicht zugesprochen werden könnte, aus dem Betriebscapital honoriren und in der zu edirenden Sammlung zusammen mit dem preisgekrönten Werke publiciren wird.

3. *Man wünscht die Monographie einer für Ungarn characteristischen Tiergattung oder kleineren Tiergruppe.*

Einreichungstermin der 31. October 1890.

Preis aus *Bugát*-Stiftung 300 Gulden.

Anmerkungen: 1. Um diese Preise können sich nur Mitglieder der Gesellschaft bewerben. — 2. Die einlaufenden Preisarbeiten haben mit fremder Hand geschrieben, paginirt und gebunden zu sein. Die zugehörigen Zeichnungen sind gesondert beizulegen. — 3. Die versiegelten Devisenbriefe haben dasselbe Motto zu tragen, wie die Preisarbeit. — 4. Die so instruirten Preisarbeiten sind bis zu dem erwähnten Termin dem Secretariat der Gesellschaft (Budapest V., Eötvösplatz 1) einzusenden.

7. In derselben Generalversammlung wurde auch die Preisausschreibung über die Bildung der Nitrite und Nitrate beim Eindampfen von Wasser (Diese Berichte, Bd V. p. 313) erledigt, indem von den eingelaufenen zwei Preisarbeiten die I. des Preises gewürdigt wurde. Ihr Verfasser war Dr. Sigmund *Neumann*. Die Arbeit erschien vollständig p. 304 dieses Bandes.

8. *Bureau und Ausschuss der Kön. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft* für das Jahr 1889.

Präsident: Koloman v. *Szily*.
Vicepräsidenten: Andreas *Högyes*, Roland Baron *Eötvös*.
Erster Secretär: Béla *Lengyel*.
Zweiten Secretäre: Josef *Paszlarszky*, Ladislaus *Csopey*.
Cassier: Karl *Leutner*.
Bureaudirector: Stefan *Lengyel*.
Ausschuss-Mitglieder:

Für *Zoologie:* Géza *Entz*, Johann *Frivaldszky*, Géza v. *Horváth*, Theodor *Margó*.

Für *Botanik:* Alexander *Mágócsy-Dietz*, Ludwig *Jurányi*, Julius *Klein*, Moritz *Staub*.

Für *Mineralogie* und *Geologie:* Josef Alexander *Krenner*, Ludwig *Lóczy*, Andor v. *Semsey*, Josef v. *Szabó*.

Für *Chemie:* Ludwig *Ilosvay*, Josef v. *Fodor*, Karl v. *Than*, Vincenz *Wartha*.

Für *Physik:* Isidor *Fröhlich*, Ludwig *Gruber*†, Alois *Schuller*, Josef *Sztoczek*.

Für *Physiologie:* Karl *Laufenauer*, Géza v. *Mihálkovics*, Ludwig v. *Thanhoffer*, Aurel *Török*.

Digitized by Google

PUBLICATIONEN

DER III. (MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN) CLASSE DER

UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

UND DER

K. UNGAR. NATURWISSENSCHAFTLICHEN GESELLSCHAFT.

Die Publicationen der **Ungarischen Akademie der Wissenschaften** mathematischen und naturwissenschaftlichen Inhaltes, anschliessend an den diesbezüglichen Bericht des VI. Bandes dieser Berichte, p. 478, sind wie folgt: *

1. *Mathematikai és Természettudományi Értesítő. (Mathematischer und Naturwissenschaftlicher Anzeiger)* [der III. math.-naturw. Classe der Akademie]; redigirt von Dr. Julius *König*, o. M. der Akademie, Professor am Polytechnicum zu Budapest. Band VII.

Den Inhalt dieses VII. Bandes des Anzeigers enthält der vorliegende Band der Math. und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn vollständig und zwar pp. 1—216, 220—303, 321—351, 358—382.

2. *Mathematikai és Természettudományi Közlemények (Mathematische und Naturwissenschaftliche Mitteilungen)* redigirt von Dr. Roland Baron *Eötvös*, o. M. der Akademie, Professor an der Universität zu Budapest.

Es sind dies in der Regel einzeln, jedoch auch collectiv erscheinende Abhandlungen solcher Autoren, deren wissenschaftliche Arbeiten von der ständigen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Commission der Akademie veranlasst oder unterstützt und herausgegeben werden. Dieselben sind auch einzeln erhältlich.

Es erschien fortsetzungsweisse vom Band XXIII. (1888—1889):

3. Dr. Eugen v. *Daday: Conspectus specierum branchipodorum faunae hungaricae.* Gross-Octav, pp. 263—301, mit zwei Tafeln. Lateinischer und ungarischer Text. Die Arbeit ist eigentlich des Verfassers Bericht über die Resultate einer mit Unterstützung der ständigen Math.-Naturw. Commission der Akademie im Sommer 1887 ausgeführten crustaceologischen Forschungsreise.

4. Dr. Stefan *Apáthy* jur.: *Fauna hirudinearum Hungariae.* Systematologisches Essay. Gross-Octav, pp. 303—373. Die Arbeit ist zum grossen Teile

---

* Alle Publicationen der Akademie erscheinen im Sinne der Statuten in *ungarischer* Sprache.

Digitized by Google

eine Polemik gegen die vor einigen Jahren in denselben Mitteilungen erschienene gleichnamige Arbeit L. *Őrley*'s (Siehe diese Berichte Band V, p. 314).

3. *Értekezések a Mathematikai tudományok köréből (Abhandlungen aus dem Gebiete der mathematischen Wissenschaften)* redigirt von Dr. Josef v. *Szabó*, o. M. und Classensecretär der Akademie, Professor an der Universität zu Budapest.

Vom Band XIV, (1889———) erschien:

1. Julius *König: A dinamika alapegyenleteinek jelenlétéséről (Ueber die Bedeutung (Interpretation) der Grundgleichungen der Dynamik)* pp. 1—43.

2. Eugen *Hunyady: Az orthogonális substitutió együtthatóinak paraméteres értekeiről (Ueber die Parameterdarstellung der orthogonalen Substitutions-Coëfficienten)* pp. 1—43.

4. *Értekezések a Természettudományok köréből (Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften)* redigirt von Dr. Josef v. *Szabó*, o. M. und Classensecretär der Akademie, Professor an der Universität zu Budapest.

Vom Band XVIII, (1888—1889) erschien noch:

5. Dr. Andreas *Högyes: A veszettség gyógyitásáról, kisérleti és statistikai tanulmány, különös tekintettel a Pasteur-féle prophylacticus gyógyitásra (Von der Heilung der Tollwut. Experimentelle und statistische Studien mit besonderer Rücksicht auf die Pasteur'sche prophylactische Heilmethode).* Gross-Octav, pp. 1—125.

6. Dr. Emerich *Nagy* v. *Regéczy: Kisérleti adatok a Porret-féle izomtünemény jelentőségének kérdeséhez (Experimentelle Beiträge zur Frage der Bedeutung des Porret'schen Muskelphänomens).* Gross-Octav, pp. 1—58.

7. Eugen *Jendrássik: Dolgozatok a k. m. tud.-egyetem élettani intézetből*, VIII. füzet. *Az izomáram nemleges változata által egy másik izomban közvetetlenül kiváltot másodlagos rángásról*, Dr. *Regéczy Nagy Imre* egyetemi nyilv. rk. tanártól *(Arbeiten aus dem physiologischen Institute der k. u. Universität zu Budapest*, Heft VIII: *Ueber die durch die negative Schwankung des Muskelstromes in einem anderen Muskel direct ausgelöste secundäre Zuckung*, von Dr. Emerich *Nagy* v. *Regéczy*, öff. ao. Universitätsprofessor. Gross-Octav, pp. 1—41.

Vom Band XIX. (1889———) erschien bisher:

1, Béla v. *Inkey: Az erdélyi havasok az oltszorostól a vaskapuig.* Geotektonikai vázlat. *(Die siebenbürgischen Alpen vom Olt (Alt- oder Aluta-) Passe bis zum Eisernen Tore).* Geotectonische Skizze, mit einem geologischen Kärtchen. Gross-Octav, pp. 1—32.

2. Dr. Rudolf v. *Kövesligethy: A Kis-Kartali csilagvizsgálóról (Die Sternwarte zu Kis-Kartal)*, mit Abbildungen der Planeten Jupiter und Mars. pp. 1—24.

3. Dr. Stefan *Apáthy* jun.: *A pióczafélék külső alaktanáról (Aeussere Morphologie der Hirudineen)* Auszug einer im Budapester Universitäts-

Digitized by Google

Institute für Zoologie und comparative Anatomie begonnenen und in der zoologischen Beobachtungsstation zu Neapel ergänzten Arbeit; Gross-Octav po. 1—88, mit IV Tafeln.

4. Julius *Klein: A modern növénytan törekvései (Bestrebungen und Ziele der modernen Botanik)* Antrittsvortrag. Gross-Octav, pp. 1—31.

Die Publicationen der **Kön. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft** vom September 1888 bis September 1889 sind die Folgenden: *

1. Vom Vereinsorgane *Természettudományi Közlöny (Naturwissenschaftliche Mitteilungen)* erschien Band XX, Heft 229—232, und zwar mit folgendem Inhalte:

1888 September: Alexander *Mocsáry:* Ueber die heurigen Heuschreckenschwärme.
Dr. M. *B.* Statistisches von der Pockenimpfung.
Dr. Ludwig *Ilosvay:* Ein alter ungarischer Naturforscher (Schluss).
Desider *Rombay:* Die Ramiepflanze.
Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. ung. Centralanstalt zu Budapest.

1888 October: Otto *Herman:* Reise-Bericht über seine im Sommer 1888 in verschiedenen Teilen Norwegens ausgeführte Reise.
Karl *Schilberszky* jun. Untersuchung des Samens.
Johann *Jankó* jun. Die Rolle der Tiere bei der Bildung des Humus.
Jakob *Hegyfoky:* Woher bekommen wir Regen?
(Anonym) Feinheit des Geruchsinnes.
Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn. XXIV. Wanderversammlung der ungarischen Naturforscher und Aerzte.
Briefkasten. — Meterologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1888 November: Alexander *Schmidt:* Neuere Richtungen der mineralogischen Forschung.
Andreas *Högyes:* Neuere Resultate der Schutzimpfung.
Eugen *Szily:* Die Astronomie in der Märchenwelt.
(Anonym) Symbiosis von Tieren und Pflanzen. — Ein neuer Feind der Bücher. — Körperwärme der Soldaten während des Marsches.

---

* Die Publicationen der Kön. Ung. Naturw. Gesellschaft erscheinen in der Regel in *ungarischer* Sprache; doch hat dieselbe auch Publicationen mit *zweisprachigem* (gewöhnlich ungarischen und deutschen oder lateinischen) Text. Letzteres ist der Fall bei Monographieen und speciellen Untersuchungen.

Digitized by Google

Nährkraft der Pflanzeneiweissstoffe. — Einwirkung der Nasenkrankheiten auf die Beobachtungsfähigkeit. — Schichtung von Flüssigkeiten. — Wie gross ist ein Schritt? — Diamanten in einem Meteorstein. — Der grösste Ammonit. — Brechungsindex der Metalle. — Vollständige Ausgabe von *Galilei's* Werken. *Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn. III. Classe der Akademie d. W. — Siebenbürgischer Museumverein.* Vereinsnachrichten.

Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1888 December: Stefan *Chernel:* Erscheinen von Syrrhaptus paradoxus in Ungarn.

Dr. Wilhelm *Hankó:* Chemie der Geheimmittel.

Stefan *Lengyel:* Nekrolog der im Jahre 1887 verstorbenen Naturforscher.

Arnold *Ráth:* Electricitätserregung bei Reibung des Eises an Wasser.

L. *B.* Die neuesten Mondphotographien.

Béla *Páter:* Physiologische Eigenschaften des Schlangengiftes. *Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn. — III. Classe der Akademie d. W. — Ungarische Geologische Gesellschaft.*

Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsnachrichten.

Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 Januar: Aufruf zur Errichtung eines Denkmals für August *Trefort.*

Alexander *Cserháty:* Bodenverbessernde Pflanzen.

Friedrich *Korányi:* Ueber die gemischten Infectionskrankheiten.

Otto *Herman:* Der Zug der Vögel und Syrrhaptus parodoxus.

M. B. Ursprung, Entwickelung und Ziele der urgeschichtlichen Forschung.

Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: III. Classe der Akademie der Wissenschaften. — Siebenbürgischer Museumsverein. — Ungarische Geologische Gesellschaft.

Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsnachrichten.

Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 Februar: Koloman v. *Szily:* Eröffnungsrede des Präsidenten der K. U. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in deren Generalversammlung den 16. Januar 1889.

Béla *Lengyel:* Erhaltung der Materie.

Otto *Herman:* Ornithologische Elemente in den Hauptquellen unserer Bellestristik.

Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsnachrichten,

Digitized by Google

Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 März: Josef *Pavszlavszky: Dem Andenken* **Kronprinz Rudolf's.**
Ladislaus *Weinek:* Geschichte der Mondbeschreibung.
Géza *Horváth:* Mosaikkrankheit des Tabakes.
Béla *Páter:* Association unter den Pflanzen.
Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: Naturwissenschaftlicher Verein zu Kecskemét. — Siebenbürgischer Museumsverein. — Ungarischer Karpathenverein. — III. Classe der Akademie d. W.
Vereinsnachrichten. — Briefkasten. — Meterologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 April: Karl *Laufenauer:* Fernewirkung der Heilmittel.
Ludwig *Méhely:* Association zwischen Tieren und Pflanzen.
Ladislaus *Weinek:* Geschichte der Mondbeschreibung.
Dr. Géza *Horváth:* Mit Papier bauende Ameisen.
Béla *Fáy:* Erfahrungen auf dem Gebiete der Pflanzenacclimatisirung.
Josef *Paszlavszky:* Der Gesetzentwurf über Feldpolizei.
J. Sz. Jubiläum der Photographie.
Dr. Josef v. *Szabó:* Neuer Opalfund in Vörösvágás (Com. Sáros).
S. L. F. Die Insectenlehre im Dienste des Gesetzes.
Stefan *Hanusz:* Wirtschaftliche Bedeutung des Reihers.
Internationaler zoologischer Congress in Paris.
Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: III. Classe der Akademie d. W. — Ungarische Geologische Gesellschaft; deren *Section zu Schemnitz. — Siebenbürgischer Museumsverein.*
Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsnachrichten. — Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 Mai: (Redaction) An unsere Leser (in Sachen einer Erweiterung des Vereinsorganes).
Rudolf v. *Kövesligethy:* Die Sternwarte zu Kis-Kartal (bei Aszód).
Otto *Herman:* Von der Beobachtung der Vögel.
Karl *Sajó:* Vernichtung der Heuschrecken zu Péczel-Maglód.
Alexander *Mágócsi-Dietz:* Der Gesetzentwurf über Feldpolizei.
Jakob *Szilasi:* Der älteste Gelehrte der Welt (Chevreul).
Schiffbrüche im Hafen. — Keimkraft des Mumien-Fruchtkornes. — Geschwindigkeit des Windes. — Petroleum in festem Zustande. — Einschaltung der Metallmassen von Gebäuden in die Leitung der Blitzableiter. — Einfacher Versuch zur Demonstration der Wärmeausdehnung der festen Körper.

Digitized by Google

Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: Naturwissenschaftliche Gesellschaft zu Kecskemét. — Ungarische Geologische Gesellschaft. — III. Classe der Akademie d. W.
Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsangelegenheiten. — Briefkasten. — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 Juni: Aladár *Illés* v. *Edv:* Das Eisen im Altertume und Mittelalter.
Otto *Herman:* Der Vogelschutz im internationalen Wirtschaftscongress.
Dr. Géza *Horváth:* Die von den Insecten verursachten Wirtschaftsschäden.
Dr. Josef *Spányik:* Einrichtung der electrischen Klingeln in unseren Wohnungen.
Geschwindigkeit der Velocipede. — Gefahren der Schifffahrt (Probe aus dem Buche der Bücherverlags-Unternehmung der K. U. Naturw. Gesellschaft: A világforgalom (Weltverkehr).
Vereinsnachrichten. — Briefkasten (Verständigungen, Fragen, Antworten). — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 Juli: Dr. Ladislaus *Weinek:* Neuere Zeichnungen von Mondkratern und Mondlandschaften (mit 14 Abbildungen).
Dr. Eugen v. *Daday:* Die kleinen Bewohner der Gewässer (mit einer Abbildung).
Arnold *Ráth:* Entstehung des Regens.
Jakob *Hegyfoky:* Jahresmittel der Temperatur zu Budapest.
Béla *Buday:* Die *Forth*-Brücke in Schottland.
Die drei Eismänner des Monates Mai. — Wirkung des Lichtes auf das Bier. — Der Krautschmetterling in Nordamerika. — Heimat der Bohne und des Kürbisses.
Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: Inaugurationsrede des neuen Präsidenten der Akademie der Wissenschaften, Roland Baron Eötvös.
Alte ungarische Beobachtungen. — Vereinsangelegenheiten, — Briefkasten (Verständigungen, Fragen, Antworten). — Meteorologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 August: Géza *Bartoniek:* Verwandtschaft der electrischen und der Lichterscheinungen (mit 6 Abbildungen).
Karl *Schilberszky* jun.: Der Ofner Fundort von Nymphæa thermalis.
Dr. Rudolf v. *Kövesligethy:* Von den Sonnenuhren (mit 6 Abbildungen).
Otto *Herman:* Die Sterna als Heuschreckenvertilger.
(Anonym). Der grosse Globus in der Pariser Ausstellung.

Digitized by Google

Eugen *Szily:* Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Bodenerschütterungen.

Pflanzen und Schnecken. — Courschneiden eines Meerkrebses. — Traum der Blinden. — Grösste Energie-Erzeugung durch menschliche Mittel. — Wirkung des Alkohols auf die Nachkommenschaft. — Einfluss der Bewegung auf die Verdauung. — Neue Flora auf dem Krakatoa. — Pflanzenmittel zum Gewinnen der Milch.

Naturwissenschaftliche Bewegungen in Ungarn: III. Classe der Akademie d. W. — Siebenbürgischer Museumsverein. — Ungarische Geologische Gesellschaft. — Medicinisch-Naturwissenschaftlicher Verein des Comitats Neutra.

Alte ungarische Beobachtungen. — Briefkasten (Verständigungen, Fragen, Antworten). — Meteorologische und erdmagnetische Beobachtungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

1889 September: Dr. Franz *Lakits:* Naturwissenschaftliche Unternehmungen im Auslande.

Dr. Emanuel *Beke:* Zufall, Wahrscheinlichkeit, Gewissheit.

E. *Richelot:* Ziele der heutigen Chirurgie. (Uebersetzung.)

Ch. *Richet:* Das Genie. (Uebersetzung.)

Generatio spontanea. — Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf das Wachstum der Pflanzen. — Bedeutung der Steinchen der Birne. — Wechselwirkung der Sinneseinwirkungen. — Farbe und Klang. — Pyrotogenin und Frigorogenin.

Alte ungarische Beobachtungen. — Briefkasten (Verständigungen, Fragen, Antworten). — Meterologische und erdmagnetische Aufzeichnungen der k. u. Centralanstalt zu Budapest.

2. Von den Ergänzungsheften zum Vereinsorgan: *Pótfüzetek a Természettudományi Közlönyhöz (Ergänzungshefte zu den Naturwissenschaftlichen Mitteilungen)* erschienen vom September 1888 bis September 1889 vier Hefte und zwar mit folgendem Inhalte:

1888 October: Alexander *Pavlicsek:* Ueber Lebensmittelverfälschung.

Wilhelm *Hankó:* Synthese der Alkaloide.

Nikolaus E. *Gerster:* Von den Theerfarben.

Naturwissenschaftliche Bewegungen: A. *Heller:* Innere Strömungen der Flüssigkeiten. — L. *Thanhoffer: Abbe*'s Beleuchtungsapparat und die apochromatischen Linsen. — *Winkler:* Bestimmung des im Wasser gelösten Oxygens. — A. *Pachinger:* Ueber Bothriocephalus latus. — G. *Entz:* Ueber Protracheata. — V. *Borbás:* Wahrung der Priorität einer vaterländischen Nelkenart. — K. *Schilberszky:* Wurzelknollen der Hülsenfrüchte. — A. M. *Dietz:* Glykogen auf Schwämmen; Bildung organischer Säuren in wachsenden Pflanzenteilen.

Digitized by Google

1889 Januar: Otto *Herman:* Aus der Vogelwelt des Nordpolarkreises (mit 2 Abbildungen).

Alexander *Schmidt:* Die Gesteine des Vesuvs.

Alexander *Riegler:* Photographie der von Geschossen in der Luft erzeugten Erscheinungen.

Naturwissenschaftliche Bewegungen: M. *Lenhossék:* Neues Ligament auf der Rückseite der Hand; Ein Fall einer abnormen Abzweigung des unteren Kehlnerves; Lehrreiche anatomische Präparate; Von dem *Clarke*'schen nucleus funiculi cuneati externus. — A. *Schmidt:* Verwitterungsproduct des Quarztrachyt in den Erzadern von Nagyág. — J. *Loczka:* Künstliche Darstellung des Strahlsilbers. — K. G. *Karlovszky:* Einige letzthin krystallisirte Verbindungen. — J. *Nuricsán:* Vorlesungsversuche: Analyse der Salzsäure; Identität von Wasser und Wasserdampf. — Reinigung der Schwefelhydrogen von Arsenhydrogen. — Nachweis sehr kleiner Mengen von Carbondioxid und einiger anderer Gase. — A. *Ráth:* Erkennung der Erdlinien des Sonnenspectrums. — K. *Szily:* Lichtemission glühender fester Körper.

1889 April: Dr. Michael *Lenhossék:* Das Gehirn, als Werkstätte der Seele (mit 3 Abbildungen).

Dr. Sigmund *Neumann:* Bildung der Nitrite und Nitrate während der Wasserverdunstung, (mit 3 Abbildungen).

Alexander *Pavlicsek:* Constatirung der Lebensmittelverfälschung, (mit 4 Abbildungen).

Naturwissenschaftliche Bewegungen: Ungarische Terminologie der Insecten. — V. *Borbás:* Physiognomische Züge der Pflanzen mit ihre alte Heimat. — Schutzdecke der Laubbäume. — F. *Molnár:* Bestimmung der Exponirungsdauer bei Momentphotographirung. — K. *Székely:* Electrostatische Versuche. Quecksilberregen.

1889 Juli: Dr. Michael *Lenhossék:* Das Gehirn, als Werkstätte der Seele, (mit 9 Abbildungen). Schluss.

Dr. Ludwig *Ilosvay:* Nebenproducte der Verbrennung.

Naturwissenschaftliche Bewegungen: Entwickelung der Süsswassermuscheln. — Augen des Meerschweinchens. — K. *Zimányi:* Zwei neue Minerale aus Amerika. — B. *Kovács:* Einfache Vorlesungsversuche.

1889 October: Dr. Eugen *Klupáthy:* Ueber Luftschifffahrt, (mit 10 Abbildungen).

Dr. Ludwig *Ilosvay:* Nebenproducte der Verbrennung (Schluss). [Ist in der Luft Ozon und Hydrogenperoxyd vorhanden? Salpetersäure im Speichel und in der ausgeatmeten Luft. Kritische Bemerkungen in Bezug auf die Versuche, dass der Boden

Digitized by Google

und die Pflanzen ihren Nitrogengehalt durch Assimilirung des Nitrogenes der Luft vermehren. In dem aus Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten Oxygen ist kein Ozon. Bildung von Salpetersäure in einigen besonderen Fällen der schnellen Verbrennung und Bildung von Cyan in der umgekehrten Flamme. Vereinigung von freiem Nitrogen und Oxygen durch Vermittelung von Platin. Auch bei langsamer Oxydation des reducirten Eisens verbindet sich Nitrogen mit Oxygen. Vergl. pp. 396—456 dieses Bandes.

Dr. Moritz *Staub:* Ungarns versteinerte Baumstämme.

Dr. Vincenz *Borbás:* Morphologischer Wert der Dorne von Xanthium spinosum L.

3. *Von den im Landesinteresse* (aus der Landessubvention) *angestellten Arbeiten und Forschungen* erschien fortsetzungsweise:

1. Dr. Eugen v. *Daday: Myriopoda Regni Hungariae* (Budapest, Verlag der Kön. Ung. Naturwiss. Gesellschaft 1889 Gross-Quart, IV. und 126 Seiten, mit drei grossen Tafeln). Mit ungarischem Texte und lateinischer Definition und Beschreibung.

	Seite
Vorwort	III.
Allgemeiner Teil (Myriopoden in der Literatur 1—3, Allgemeine Morphologie und Gliederung 3—17)	1—17
Lebensweise	17—41
System	41—104
Aufzählung der Myriopoden-Fundorte nach Comitaten	104—105
Verzeichniss der gesammten Literatur	106—122
Verzeichniss der Literatur der ungarischen Myriopaden-Fauna	122
Verzeichniss der Arten und Synonyma	124—126

Drei Tafeln mit detaillirter Erklärung.

2. Dr. Richard *Ulbrich: Adatok a bor- és mustelemzés rendszeréhez (Beiträge zu den Methoden der Wein- und Mostanalyse).* (Budapest, Verlag der K. Ung. Naturw. Gesellschaft 1880, Gross-Octav, IV. und 116 Seiten, mit sechs Abbildungen.)

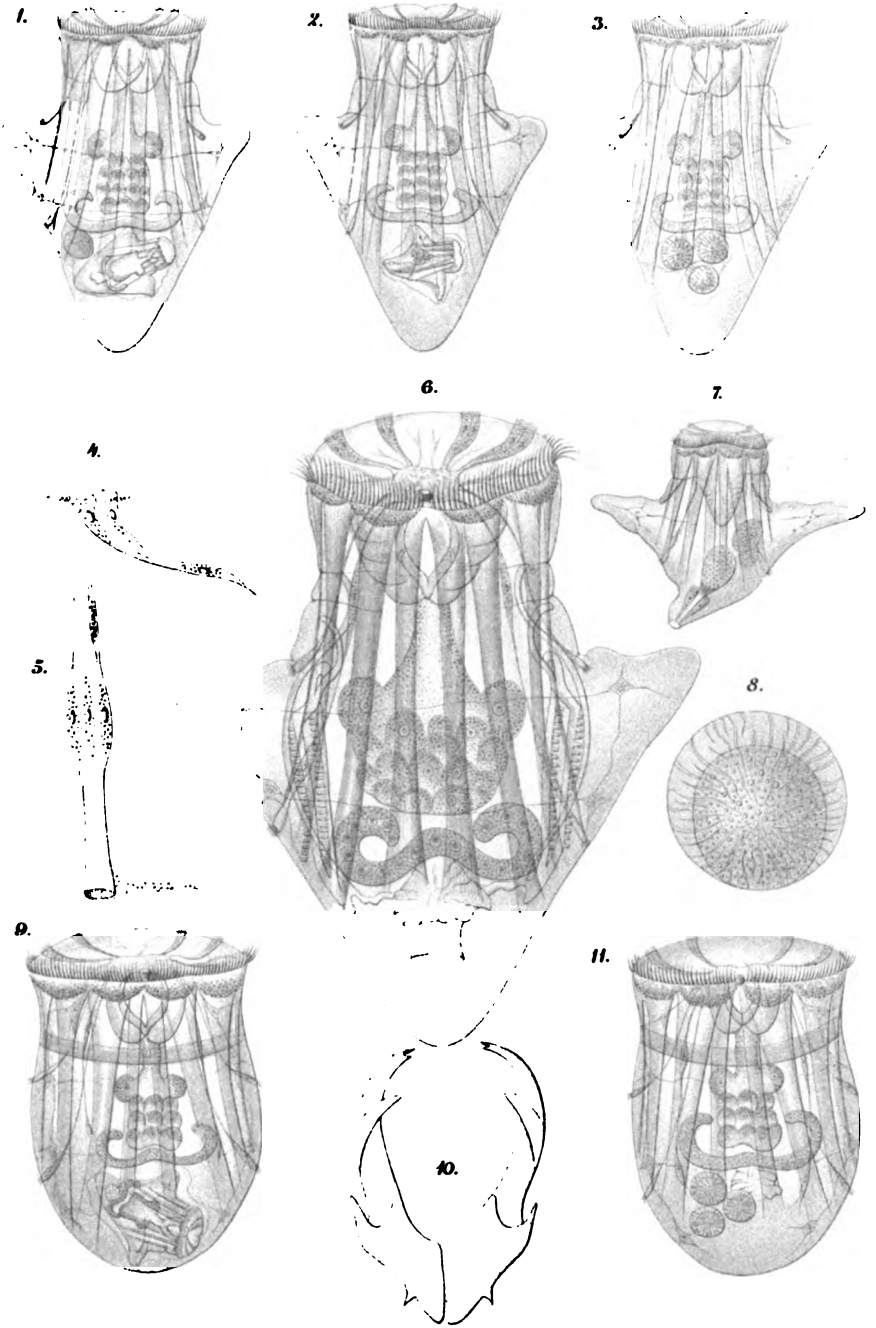
Das Buch enthält die Zusammenfassung und übersichtliche Darstellung der auf Veranlassung der K. Ung. Naturw. Gesellschaft vom Verfasser angestellten Untersuchung enüber Wein- und Mostanalyse, deren grösster Teil im Laufe der letzten Jahre in verschiedenen Fachzeitschriften erschienen war.

4. Von dem VI. Cyclus der *Büchereditions-Unternehmung* der K. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft erschienen folgende Bände: (Fortsetzung von p. 485 des Bandes VI dieser Berichte).

Band VII: *A világforgalom (Der Weltverkehr)* von Ladislaus *Csopey* und Josef *Kuppis*, Klein-Octav in engl. Leinwand; XV. und 607 Seiten, (mit 131 Abbildungen); enthält Geschichte, Entwickelung und gegenwärtiger Stand der Telegraphie, der Weltpost, der Eisenbahnen und Schifffahrt.

Digitized by Google

Digitized by Google

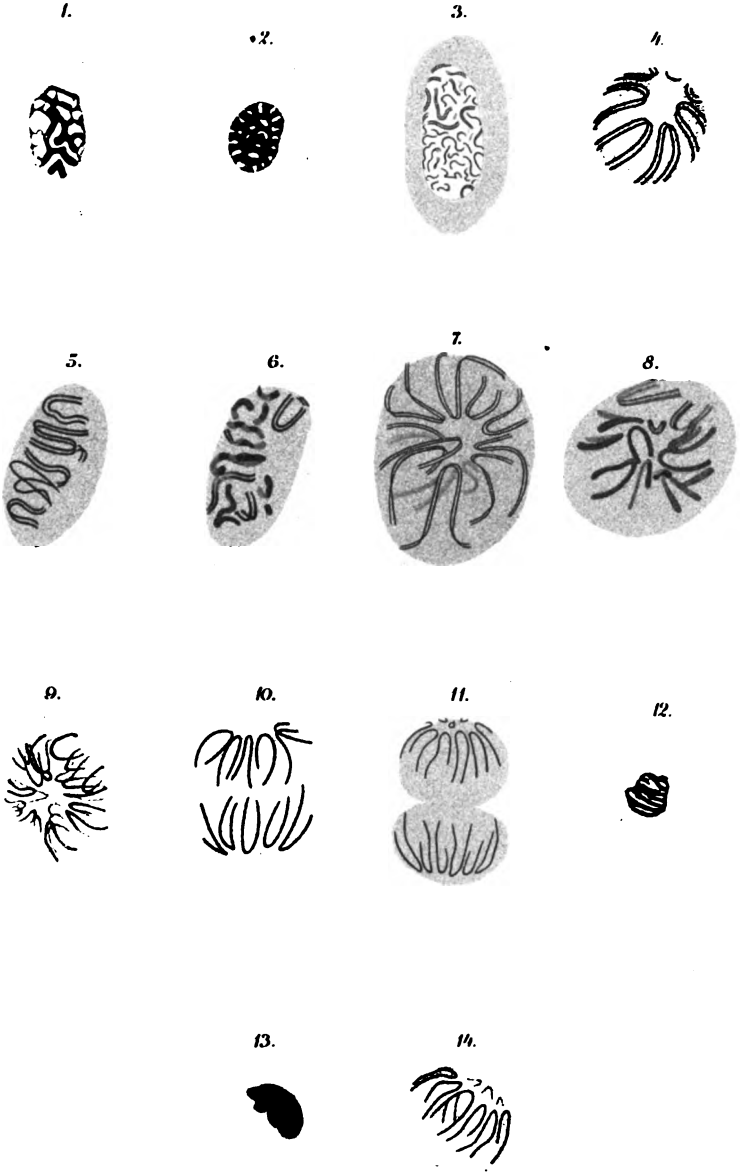


Auct. del. Lith. W. Grund Nachf. Budapest

Daday: Heterogenesis bei den Rotatorien.

Digitized by Google

Digitized by Google



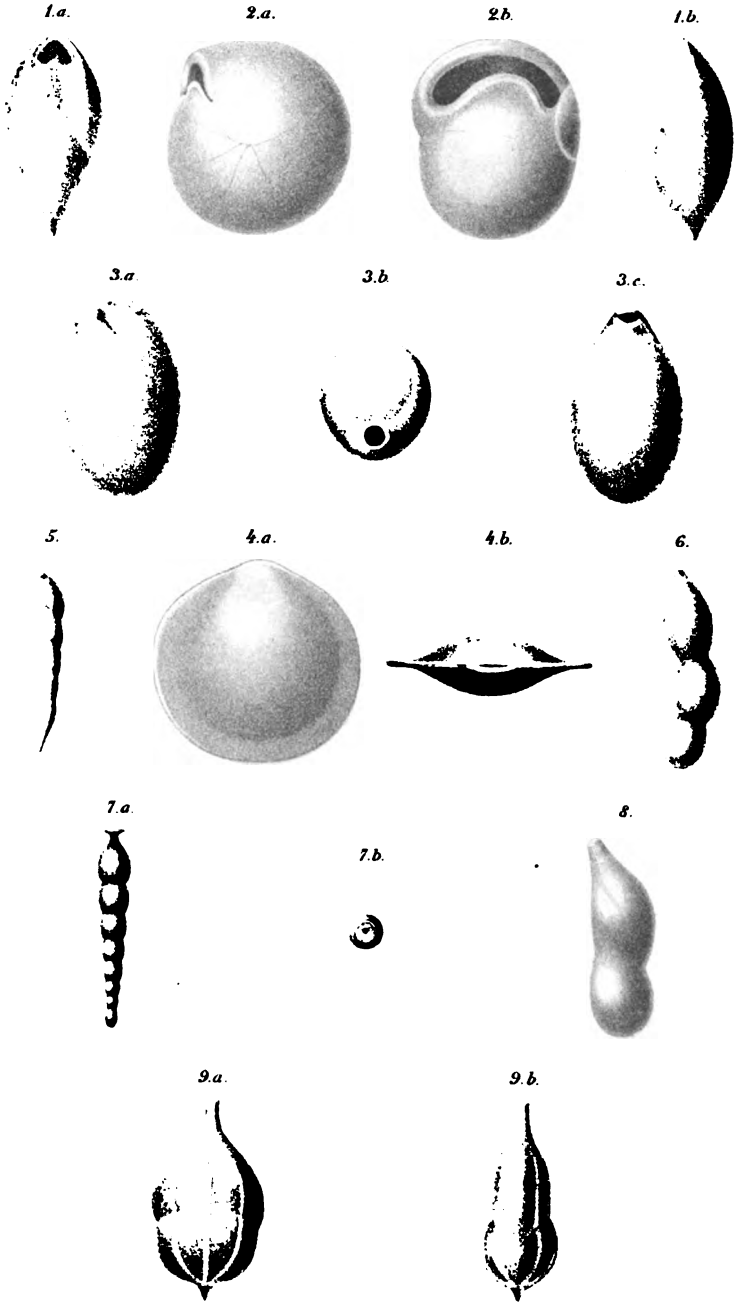
Auct del

Lith. W. Crans' Nachf. Budapest

Török: Teilung der roten Blut-Körperchen.

Digitized by Google

Digitized by Google



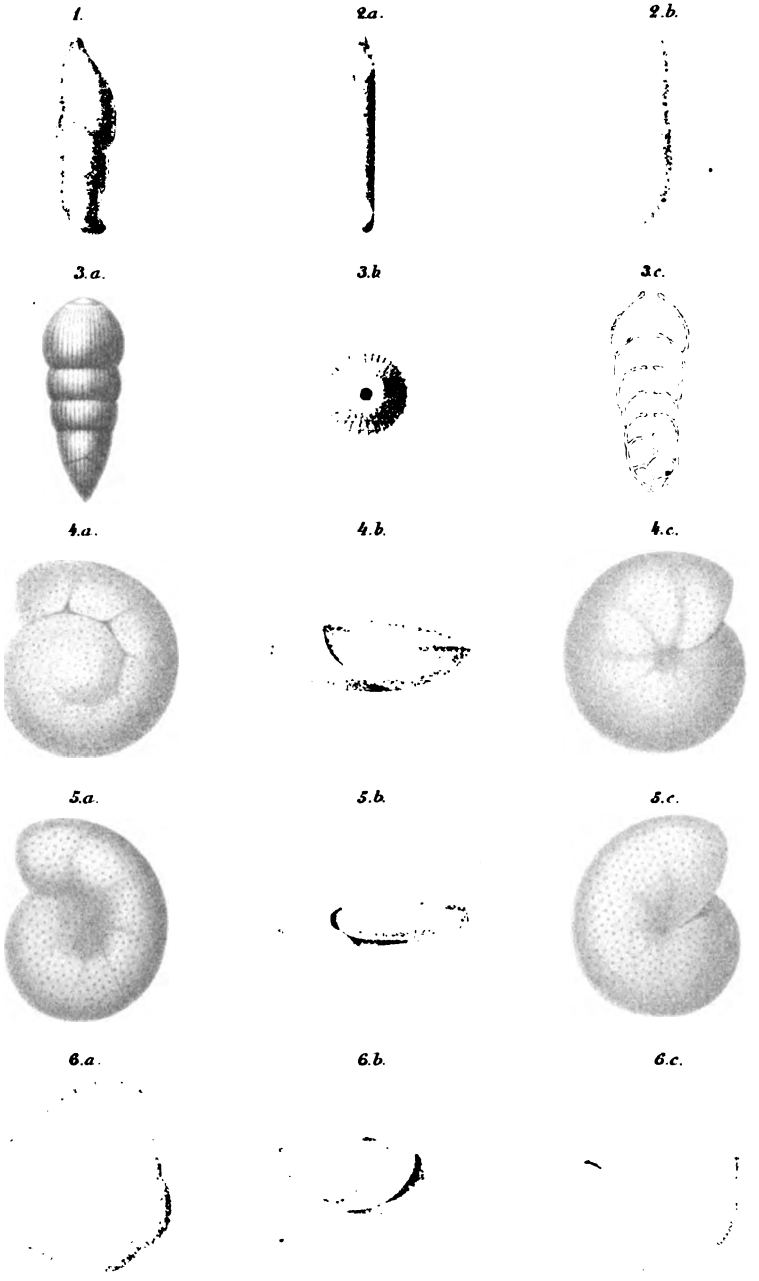
Auct. del.

Lith. W. Grund, Nachf. Budapest

Franzenau. Foraminifera.

Digitized by Google

Digitized by Google



Auct del.

Lith. W. Grund Nachf. Budapest

Franzenau. Foraminifera.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Der Fortbestand der

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN

BERICHTE AUS UNGARN

ist durch die Munificenz der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und der K. Ung. Naturwissenschaftlichen Gesellschaft vollständig gesichert.

Um einem verspäteten Erscheinen vorzubeugen, hat sich die Redaction entschlossen, die Berichte von jetzt ab, nach Maassgabe der einlaufenden Manuscripte, *heftweise* erscheinen zu lassen und dürfte das nächste Heft bereits im Sommer dieses Jahres ausgegeben werden.

Preis dieses Bandes der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Berichte aus Ungarn

4 fl. 50 kr. ö. W. oder 8 Mark = 10 Francs.

Im Commissionsverlage von

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN — FRIEDRICH KILIAN, BUDAPEST,

ist erschienen, und durch jede Buchhandlung zu beziehen:

Allgemeine Theorie des Electrodynamometers.

Ein Beitrag zur Anwendung und zur Integration der Differentialgleichungen der electrodynamischen Induction.

Von Dr. **I. Fröhlich,**

ö. ord. Professor an der Universität zu Budapest.

Von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften aus der Bézsán-Stiftung gekrönte Preisschrift.

Deutsche Ausgabe.

Gross-Quart, XVIII und 168 Seiten, mit drei Tafeln und Zeichnungen im Texte.

Preis stark cartonnirt 10 Mark.

Ferner:

Monographia Chrysididarum orbis terrarum universi.

Von Alexander Mocsáry,

c. Mitglied der Ung. Akad. der Wissenschaften, Custosadjunct am Ung. Nationalmuseum.

Sonderausgabe der III. Classe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

Gross-Quart, XV und 643 Seiten, mit zwei schönen Tafeln.

Das Werk enthält die Beschreibung von 733 Chrysididenarten aus allen Teilen der Welt.

Preis 32 Mark.

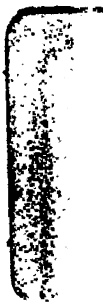
DRUCK DES FRANKLIN-VEREIN.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 106 220 635



Digitized by Google